

**2-PHOSPHAALLYLSALZE
UND
1,2,4-DIAZAPHOSPHOLE**

Disbui. München

1987

ANGELA WILLHALM



2 - P H O S P H A A L L Y L S A L Z E

U N D

1, 2, 4 - D I A Z A P H O S P H O L E

Dissertation der Fakultät für

Chemie und Pharmazie

der

Ludwig-Maximilians-Universität

München

vorgelegt von

Angela Willhalm

aus München

1987

1. Berichterstatter: Prof. Dr. A. Schmidpeter
2. Berichterstatter: Prof. Dr. H. Nöth

Tag der mündlichen Prüfung: 27. November 1987

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von März 1983 bis Januar 1987 am Institut für Anorganische Chemie der Universität München auf Anregung von

Herrn Prof. Dr. Alfred Schmidpeter

durchgeführt.

Meinem akademischen Lehrer danke ich herzlich für sein ständiges Interesse an meiner Arbeit, für zahlreiche wertvolle Ratschläge und Hinweise sowie für seine stete Diskussionsbereitschaft.

Mein Dank gilt ferner Herrn Prof. R. R. Holmes und Herrn Prof. G. A. Jeffrey für Röntgenstrukturuntersuchungen, Herrn Dr. J. Kroner für STO-3G- und Herrn Dr. K. Karaghiosoff für MNDO-Berechnungen.

Meinen früheren und jetzigen Kollegen im Arbeitskreis danke ich für die gute Zusammenarbeit in freundschaftlicher und herzlicher Atmosphäre.

Herrn P. Mayer danke ich für seine Hilfsbereitschaft und für das Lösen technischer Probleme.

Weiters möchte ich mich bei Frl. B. Heinrich, Herrn J. Bauhofer, Herrn A. Kanya und besonders bei Herrn F. Steinmüller und Frl. A. Godt für ihre zeitweilige Mitarbeit im Rahmen ihres Fortgeschrittenen-Praktikums bedanken.

Dank gebührt auch Frau E. Eichin-Karaghiosoff und Frau I. Jontczak für die Aufnahme zahlreicher NMR-Spektren, Herrn Huber und Herrn H. Klehr für die Messung von UV-Spektren sowie Frau Moser, Frau Schindell und Herrn Schöner für die Verbrennungsanalysen.



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41554822_0034

A.	Einleitung und Aufgabenstellung.....	1
B.	Ergebnisse und Diskussion.....	4
1.	Symmetrische 2-Phosphaallylsalze.....	4
1.1.	Darstellung von 2-Phosphaallylsalzen.....	4
1.2.	Eigenschaften der 2-Phosphaallylsalze.....	12
1.3.	NMR-Spektren der 2-Phosphaallylsalze.....	12
1.3.1.	^{31}P -NMR-Spektren.....	13
1.3.2.	^1H -NMR-Spektren.....	17
1.3.3.	^{13}C -NMR-Spektren.....	25
1.4.	UV/Vis-Spektren.....	33
1.5.	Elektrochemie.....	40
1.6.	Struktur der 2-Phosphaallylsalze.....	41
1.6.1.	Röntgenstrukturanalyse von P_2O_5	43
1.7.	Einordnung der 2-Phosphaallylsalze.....	48
2.	Unsymmetrische 2-Phosphaallylsalze.....	54
3.	Reaktionen der 2-Phosphaallylsalze.....	62
3.1.	Oxidation von 2-Phosphaallylsalzen.....	62
3.1.1.	Darstellung von P_2O_5	64
3.1.2.	Röntgenstrukturuntersuchung von P_2O_5	65
3.1.3.	NMR-Spektren der Dioxide.....	68
3.1.4.	UV-Spektren der Dioxide.....	70
3.2.	Protonierung von 2-Phosphaallylsalzen.....	71
3.3.	Alkylierung von 2-Phosphaallylsalzen.....	73

3.3.1.	NMR-Spektren der Dicarbeniophosphane.....	74
3.3.2.	UV-Spektrum von <u>54</u>	79
3.3.3.	Struktur der Dicarbeniophosphansalze.....	79
3.3.4.	Röntgenstrukturanalyse von <u>54</u>	81
3.3.5.	Einordnung der Dicarbeniophosphan-Ionen.....	84
3.3.6.	Reaktionen der Dicarbeniophosphansalze.....	87
3.3.6.1.	Hydrolyse.....	87
3.3.6.2.	Alkoholyse.....	90
3.3.6.3.	NMR-Spektren.....	94
3.4.	Halogenierung von 2-Phosphaallylsalzen.....	100
3.4.1.	in Chloroform.....	100
3.4.2.	in Gegenwart von Alkoholen und Wasser.....	103
3.4.3.	³¹ P-NMR-Spektren.....	104
3.5.	Umsetzung von 2-Phosphaallylsalzen mit Nukleophilen	110
3.5.1.	Umsetzungen mit Natriumdiethylphosphit und Natrium- diphenylphosphinit.....	111
3.5.1.1.	Tetraamino-2-phosphaallylsalze.....	111
3.5.2.	Umsetzung von 1,3-Diamino-2-phosphaallylsalzen mit Natriumdiethylphosphit und Natriumdiphenylphos- phinit.....	123
3.5.2.1.	NMR-Spektren der Aminophosphaalkene.....	123
3.5.2.2.	Reaktionen der Aminophosphaalkene.....	130
3.5.3.	Umsetzung von 2-Phosphaallylsalzen mit Lithiumdi- phenylphosphid.....	131
3.5.4.	Umsetzung von 2-Phosphaallylsalzen mit Lithiumtri- phenylstannid.....	132
3.5.5.	Umsetzung von 2-Phosphaallylsalzen mit Cyanid.....	133

3.5.6.	sonstige Basenumsetzungen.....	138
3.5.7.	Einordnung der Umsetzung mit Nukleophilen.....	138
4.	1,2,4-Diazaphosphole.....	140
4.1.	Darstellung von 1,2,4-Diazaphospholen.....	140
4.2.	Darstellung von 1,2,4-Oxazaphospholen und weitere Versuche zur Heterocyclensynthese.....	147
4.3.	Eigenschaften der 1,2,4-Diazaphosphole.....	150
4.4.	N-Alkyl- und N-Aryl-1,2,4-diazaphosphole.....	151
4.4.1.	^{31}P -NMR-Spektren.....	151
4.4.2.	^1H -NMR-Spektren.....	153
4.4.3.	^{13}C -NMR-Spektren.....	164
4.4.4.	^{15}N -NMR-Spektren.....	166
4.5.	N-unsubstituierte 1,2,4-Diazaphosphole.....	167
4.5.1.	^{31}P -NMR-Spektren.....	167
4.5.2.	^1H -NMR-Spektren.....	168
4.5.3.	^{13}C -NMR-Spektren.....	168
4.5.4.	^{15}N -NMR-Spektren.....	170
4.6.	MNDO-Berechnungen.....	170
4.7.	Röntgenstrukturanalyse von <u>96a</u>	170
4.8.	Einordnung der 1,2,4-Diazaphosphole in die Klasse der Heterocyclen.....	172
5.	Reaktionen der 1,2,4-Diazaphosphole.....	177
5.1.	Reaktionen am Stickstoff.....	177
5.1.1.	NH-Deprotonierung.....	177
5.1.2.	Acylierung.....	179

5.1.3.	Umsetzung mit Acetalen.....	183
5.1.4.	Silylierung.....	183
5.1.5.	Protonierung.....	184
5.1.6.	Alkylierung.....	186
5.1.7.	Umsetzung mit Lewis-Säuren.....	187
5.2.	Reaktionen am Ringkohlenstoff.....	187
5.2.1.	H/D-Austausch.....	187
5.2.2.	Lithiierung.....	190
5.3.	Reaktionen am Phosphor.....	193
5.3.1.	Oxidation.....	193
5.3.2.	Halogenierung.....	194
C.	Experimenteller Teil.....	195
D.	Zusammenfassung.....	317
E.	Anhang.....	327
F.	Liste der Verbindungen.....	334
G.	Literaturverzeichnis.....	343

Verwendete Abkürzungen

Me = Methyl

Et = Ethyl

Pr = Propyl

Bu = Butyl

Hex = Hexyl

Ph = Phenyl

t = tertiär

c = cyclo

i = ipso

o = ortho

m = meta

p = para

s = Singulett

d = Dublett

t = Triplett

q = Quartett

quin = Quintett

sept = Septett

m = Multiplett

Δ = Halbhöhenbreite

RT = Raumtemperatur

LM = Lösungsmittel

THF = Tetrahydrofuran

DMSO = Dimethylsulfoxid

HMPT = Hexamethylphosphor-
säuretrisamid

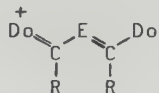


A. E I N L E I T U N G

U N D

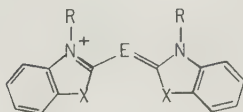
A U F G A B E N S T E L L U N G

1,3-Donorsubstituierte Allylsalze sind als Trimethincyanine lange bekannt. König [1] sagte 1926 voraus, daß man in ihnen, wie allgemein in Polymethinfarbstoffen, eine Methineinheit durch ein beliebiges isoelektronisches Heteroatom ersetzen kann, ohne daß der Polymethincharakter dabei verloren geht:



E = CH, N, P, As

Berechnungen hierzu führte H. Kuhn 1951 mit Stickstoff als Heteroatom durch [2]. Vertreter dieses Verbindungstyps stellen die Biguanidiniumsalze und die von Gompper und Schneider [3] untersuchten 2-Azaallylsalze dar. Erst Dimroth [4,5] setzte 1966 Phosphor als Heteroatom ein und stellte damit die Phosphamethincyanine (im folgenden 2-Phosphaallylsalze genannt) vor. Kurz danach folgte ihm Märkl [6] mit den Arsamethincyaninen.



E = P, As

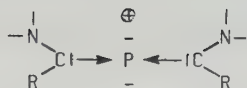
X = NR, S, CH=CH

Sie widerlegten damit zugleich die sogenannte "Doppelbindungsregel", die eine (p-p) π -Bindung von Elementen höherer Perioden verneinte [7,8].

Aufgabenstellung

Im Gegensatz zur Vielfalt bekannter Allyl- und 2-Azaallylsalze waren 2-Phosphaallylsalze nur in Form der vorstehend erwähnten heterocyclischen Spezialfälle bekannt. Eine Darstellung einfacher acyclischer 2-Phosphaallylsalze erschien deshalb interessant. Sie sollten eine größere Vielfalt an Reaktionen ermöglichen.

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit sollte eine allgemeine Synthese von 2-Phosphaallylsalzen erarbeitet werden. Die neuen 2-Phosphaallylsalze sollten bezüglich ihrer physikalischen und chemischen Eigenschaften charakterisiert und mit den ihnen verwandten Allyl- und 2-Azaallylsalzen verglichen werden. Des weiteren sollte deren Reaktivität, insbesondere gegen Oxidationsmittel, Elektrophile und Nucleophile untersucht werden. Dabei sollte auch überprüft werden, inwieweit sich das "Konzept der P(I)-Komplexe" auf 2-Phosphaallylsalze anwenden ließe. Danach ließe sich ein 2-Phosphaallylkation als ein P^+ -Ion, das von zwei Carbenliganden komplexiert wird, betrachten und sollte einem Ligandenaustausch zugänglich sein.



Ein weiterer Aufgabenpunkt ist die Untersuchung der Verwendbarkeit von 2-Phosphaallylsalzen als CPC-Bausteine in der Heterocyclensynthese. Ihre Kondensation mit geeigneten Partnern könnte den Zugang zu neuen, bei Beginn dieser Arbeit noch unbekannten Phosphorheterocyclen eröffnen.



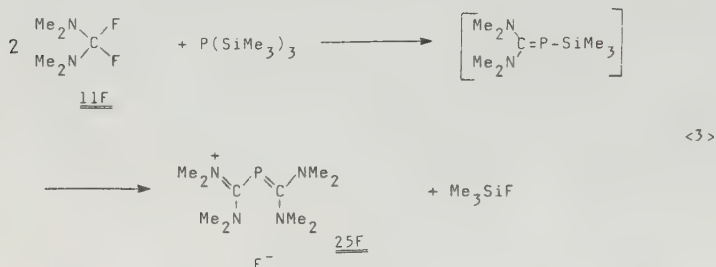
Deren besonderes Merkmal läge darin, daß der Phosphor nur von Kohlenstoff als Nachbaratomen umgeben ist und nicht, wie in den bisher bekannten Azaphospholen [9,10], von mindestens einem Stickstoff.

B. E R G E B N I S S E

U N D

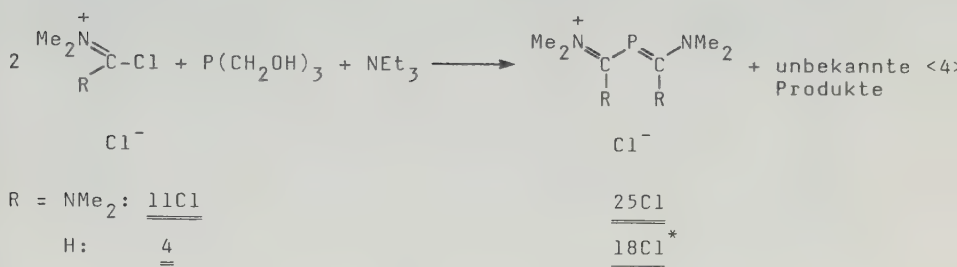
D I S K U S S I O N

Während der experimentellen Durchführung der vorliegenden Arbeit gelang Markovskii [15] außerdem die Darstellung des N,N,N',N'-Octamethyl-2-Phosphaallylfluorids 25F durch Umsetzung von 2-Fluor-N,N,N',N'-tetramethylformamidiniumfluorid 11F mit Tris(trimethylsilyl)phosphan (Gleichung <3>). Bezüglich eines Vergleichs dieser Reaktion mit den nachfolgend besprochenen siehe Kapitel 2.



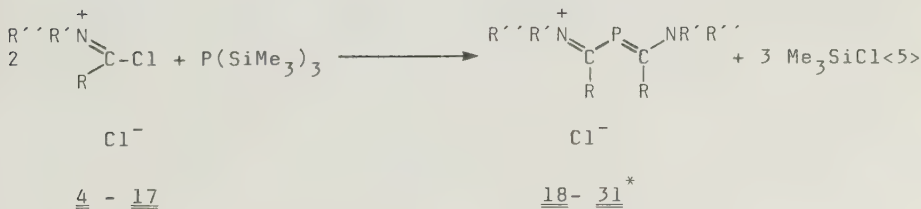
Bei der angestrebten Darstellung weiterer 2-Phosphaallylsalze war Variation des organischen Restes wichtig. Für die vorliegende Arbeit sollten die Substituenten am Kohlenstoff so einfach wie möglich sein; dabei sollte die positive Ladung durch Elektronendonoren stabilisiert werden. Als organische Ausgangsverbindungen boten sich daher die Chlormethyleniminium-Salze [16], die sogenannten "Amidchloride" und die Chlorformamidinium-Salze ("Carbamidchloride") [14,17] von Eilingsfeld, Seefelder und Weidinger [17,18] sowie von Bosshard und Zollinger [12,19] an, die z. B. zur Darstellung von Amidinium- oder Guanidinium-Salzen [14,17] und von Gompper und Schneider [3] zur Synthese von 2-Azaallylsalzen durch Reaktion mit Amidinen oder Guanidinen verwendet wurden. Diese zum Teil sehr reaktiven Verbindungen wurden in Anlehnung an die oben erwähnte, von Dimroth benutzte Reaktion in Acetonitril in Gegenwart von Triethylamin mit Tris(hydroxymethyl)phosphan umgesetzt (Versuche 1 - 3). Dabei entstand nur zu einem kleinen Teil 2-Phosphaallylsalz (Gleichung <4>). Daneben war im ³¹P-NMR-

Spektrum eine Vielzahl von Produkten zu erkennen, u. a. das Tris(hydroxymethyl)phosphanoxid. Das entstandene Triethylammoniumchlorid erschwerte zudem die präparative Aufarbeitung.



* wird nicht erhalten

Setzt man dagegen Tris(trimethylsilyl)phosphan mit Chlormethyleniminiumchloriden oder Chlorformamidiniumchloriden bei Raumtemperatur im Verhältnis 1:2 in absolutem Acetonitril unter Reinstargon um, so gelangt man in exothermer Reaktion glatt und in hoher Ausbeute (70 - 98%; Tabelle 1) zu den 2-Phosphaallylchloriden 18Cl bis 31Cl (Versuch 4, Gleichung <5>). Die 1:1-Umsetzung wird in Kap. 2 besprochen.



* Bedeutung von R, R' und R'': siehe Tabelle 1

Tabelle 1: Nach Gleichung <5> aus den Chlorformamidinium- und Chlormethyleniminiumchloriden dargestellte 2-Phosphaallylchloride und dabei erzielte Ausbeute.

Nummer	R	R'	R''	Ausbeute %
<u>18</u>	H	Me	Me	96
<u>19</u>	cHex	Me	Me	79
<u>20</u>	tBu	Me	Me	87
<u>21</u>	1,2-C ₆ H ₄ /2	Me	Me	96
<u>22</u>	Ph	Me	Me	82 - 91
<u>23</u>	p-NO ₂ -C ₆ H ₄	Me	Me	89
<u>24</u>	p-MeO-C ₆ H ₄	Me	Me	48
<u>25</u>	NMe ₂	Me	Me	94 - 96
<u>26</u>		NMe-CH ₂ -CH ₂	Me	95
<u>27</u>	SMe	Me	Me	71
<u>28</u>	1,2-C ₆ H ₄ /2	Et	Et	72
<u>29</u>	Ph	Ph	Me	60
<u>30</u>	Ph	Ph	Ph	61 - 81
<u>31</u>	p-Me ₂ N-C ₆ H ₄		p-Me ₂ N-C ₆ H ₄ *	53

* statt NR'R''

Das reaktivere Tris(trimethylsilyl)phosphan eignet sich sehr viel besser zur Darstellung von 2-Phosphaallylsalzen. Hier schöpft die Reaktion ihre Triebkraft aus der Bildung von drei SiCl-Bindungen pro gebildetes 2-Phosphaallylsalz. Statt eines Chlormethyleniminiumchlorids läßt sich auch sein Tetrafluoroborat mit gleichem Ergebnis einsetzen (Versuch 5).

Die Anwendungsbreite der beschriebenen Reaktion wird durch die Verfügbarkeit der Chlormethyleniminiumsalze begrenzt. So läßt sich z. B. kein C-Methyl-2-phosphaallylsalz herstellen, weil das hierfür benötigte 1-Chlor-N,N-dimethyl-ethylideniminium-chlorid insbesondere bei Anwesenheit von Basen (hier: $\text{P}(\text{SiMe}_3)_3$) aufgrund einer aktivierten α -Methylengruppe Selbstkondensation eingeht [13, 17].

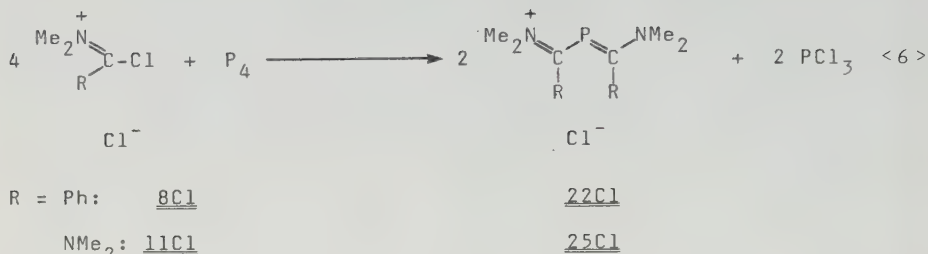
Die Bildung eines 2-Phosphaallylsalzes läßt sich mit gewisser Berechtigung als Redoxreaktion interpretieren: Das Chlormethyleniminiumion oxidiert den Phosphan-Phosphor zu P^+ und wird dabei selbst zum Carben reduziert. Zwei Carbene bilden mit P^+ einen Komplex.

Nach diesen Überlegungen sollte es möglich sein, auch elementaren Phosphor mit dem Chlormethyleniminiumchlorid zu oxidieren und damit einen weiteren, zudem sehr billigen Weg zum 2-Phosphaallylsalz zu erschließen.

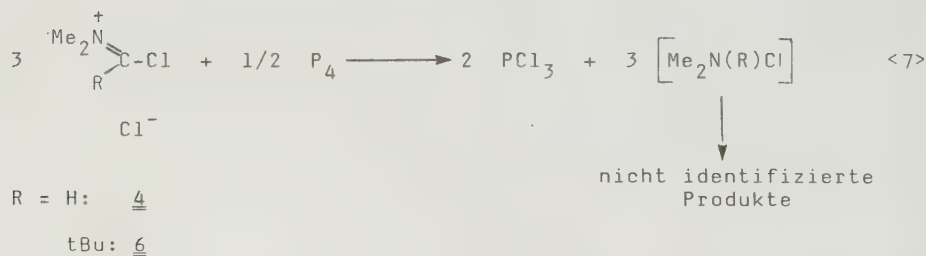
Nach mehrstündigem Erhitzen von weißem Phosphor und 8Cl oder 11Cl in Benzonitril bzw. Chlorbenzol auf 130°C erhält man auch tatsächlich die 2-Phosphaallylsalze 22Cl bzw. 25Cl (Versuch 6 bzw. 7).

Das als Nebenprodukt entstehende Phosphortrichlorid wird während der Reaktion durch Abdestillieren aus dem Gleichgewicht entfernt (Gleichung <6>). Ein großer präparativer Nachteil dieser Methode liegt allerdings darin, daß sich das isolierte 2-Phosphaallylchlorid nicht von den letzten Spuren weißen Phosphors befreien läßt. Einen weiteren Nachteil bildet die bei längerer Reaktionsdauer bei 130°C stattfindende allmähliche Umwandlung des weißen

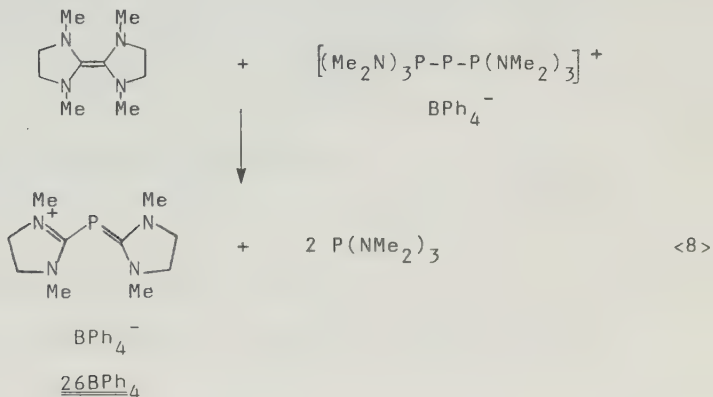
Phosphors in den roten.



Die Chlormethyleniminiumchloride 4 und 6 ergeben unter den gleichen Bedingungen nur Phosphortrichlorid (Versuche 8 und 9). Sie wirken gegenüber dem Phosphor offenbar nur als Chlorierungsmittel (Gleichung <7>). Das formal dabei entstehende Carben geht in nicht identifizierte Produkte ein.

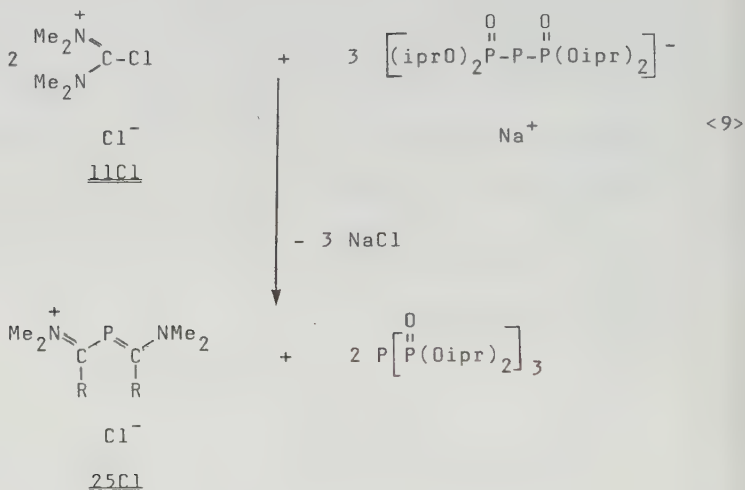


Stellt man sich das 2-Phosphaallylsalz als einen aus zwei Carbenliganden und einem P^+ -Zentralatom aufgebauten Komplex vor, so bietet sich ein weiterer Syntheseweg an. Man kann ein nucleophiles Carben bzw. dessen Dimeres mit einer P^+ -Quelle wie z. B. dem 1,1,1,3,3,3-Hexakis(dimethylamino)-triphosphenium-tetraphenylborat umsetzen, das zwei Tris(dimethylamino)phosphan-Reste als gute Austrittsgruppen besitzt. Lochschmidt [20, 21] brachte das Triphosphenium-Salz mit einem elektronenreichen Olefin zur Reaktion und erhielt dabei das 2-Phosphaallylsalz 26BPh₄ (Gleichung <8>).



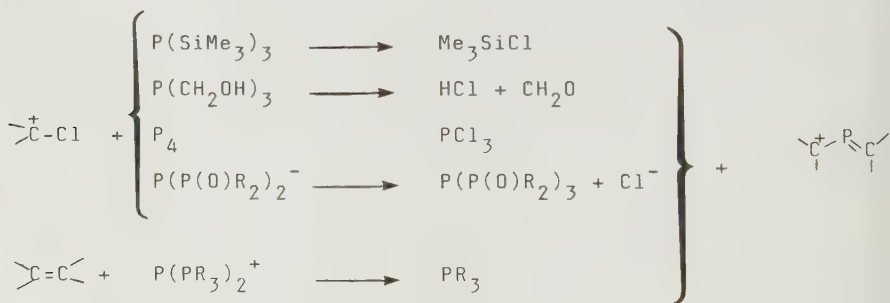
Einen anderen Bildungsweg eröffnete Burget [22] in der Umsetzung von Natrium-bis(diisopropoxyphosphonyl)-phosphid mit dem Chlor-

tetramethylformamidinium-chlorid 11Cl (Gleichung <9>).



Die beiden letztgenannten Methoden kommen allerdings für eine präparative Nutzung nicht in Betracht, da die phosphorhaltigen Reaktionspartner nur aufwendig herzustellen sind.

Abbildung 1 faßt alle bisher bekannten Synthesewege zusammen.



1.2. Eigenschaften der 2-Phosphaallylsalze

Die Beschreibung beschränkt sich auf symmetrische 2-Phosphaallylsalze. Unsymmetrische werden in Kap. 2 behandelt.

2-Phosphaallylsalze sind je nach Substituenten cremefarben bis schwarzrot. Ihre Tetrafluoroborate kristallisieren meist gut in Nadeln. Sie lösen sich in polaren Lösungsmitteln wie Dimethylsulfoxid, Wasser, Alkoholen, Methylenchlorid, Aceton und, mit großen organischen Resten versehen, auch in Chloroform. In Ethern und Kohlenwasserstoffen hingegen sind sie unlöslich.

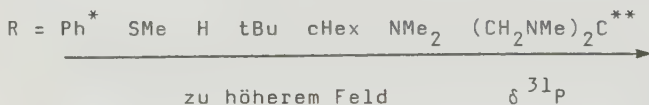
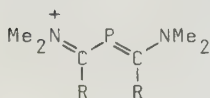
Die Schmelzpunkte der 2-Phosphaallylsalze liegen um 200°C (Tabelle 62), also in der Höhe von Organoammoniumchloriden [53]. Der ionische Aufbau der 2-Phosphaallylchloride wird durch Anionenaustausch (Versuch 10a-e) belegt.

1.3. NMR-Spektren der 2-Phosphaallylsalze

Die angenommene gewinkelte und symmetrische Struktur der 2-Phosphaallylsalze wird durch die ^1H -, ^{13}C - und ^{31}P -NMR-Spektren bestätigt.

1.3.1. ^{31}P -NMR-Spektren (Tabelle 2)

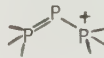
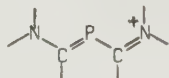
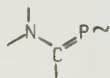
Die ^{31}P -NMR-Verschiebungen der 2-Phosphaallylsalze erstrecken sich über den bemerkenswert großen Bereich von $\delta = -112$ bis $+175$. Sie zeigen, daß die Substituenten am benachbarten Kohlenstoff starken Einfluß auf die Lage des ^{31}P -Signals eines 2-Phosphaallylsalzes ausüben. Über das delokalisierte π -System können diese eine Erhöhung oder Verminderung der Ladungsdichte am Phosphor bewirken.



* auch substituierte

** statt $\text{Me}_2\text{N}(\text{R})\text{C}$

Die ^{31}P -NMR-Verschiebungen der 2-Phosphaallylsalze liegen im Gebiet dialkylaminosubstituierter Phosphaalkene [39,48,64,65].



$\delta^{31}\text{P}$ +57 bis +119 *
(+57 bis +236)

-112 bis +175

-261 bis -90

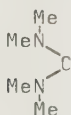
*unter Einbeziehung $\text{N}(\text{SiMe}_3)\text{R}$ -substituierter Phosphaalkene

Tabelle 2: ^{31}P -NMR-Daten der 2-Phosphaallylkationen 18 - 31

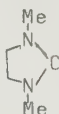
2-Phosphaallyl- kation	X^-	$\delta^{31}\text{P}$	Lösungsmittel
<u>18</u>	Cl	41.9	MeCN
	ClO_4	38.8	D_2O
	BF_4	40.8	CD_3CN
<u>19</u>	Cl	16.4	MeCN
	BF_4	17.3	CDCl_3
<u>20</u>	Cl	34.0	MeCN
<u>21</u>	Cl	107.9	CDCl_3
<u>22</u>	Cl	113.0	MeCN
		116.3	CDCl_3
	BF_4	116.4	CDCl_3
<u>23</u>	Cl	117.0	MeCN
<u>24</u>	Cl	113.5	MeCN
	BF_4	113.7	MeCN
<u>25</u>	Cl	-26.9	H_2O
		-21.8	MeOH
		-21.9	MeCN
	I	-22.4	MeCN
	ClO_4	-20.9	CDCl_3
	BF_4	-21.4	MeCN
	BPh_4	-19.8	CHCl_3
<u>26</u>	Cl	-93.0	MeCN
	ClO_4	-92.8	MeCN
	BF_4	-91.7	CD_3CN
	BPh_4	-92.3	MeCN
<u>27</u>	Cl	44.6	MeCN
		45.7	CD_3CN
<u>28</u>	Cl	98.3	MeCN
	BF_4	99.0	CD_3CN
<u>29</u>	Cl	135.8	MeCN
<u>30</u>	Cl	172.5	MeCN
		171.4	$(\text{CD}_3)_2\text{CO}$
		176.0	CH_2Cl_2
	BF_4	175.9	CH_2Cl_2
<u>31</u>	Cl	132.7	CDCl_3

Die ^{31}P -NMR-Signale der tetraaminosubstituierten 2-Phosphaallylsalze befinden sich relativ zu denen der diaminosubstituierten 2-Phosphaallylsalze am weitesten im Hochfeld. Sie sind durch ihre vier Donorreste am stärksten abgeschirmt. 1,3-phenylsubstituierte 1,3-Diamino-2-phosphaallylsalze dagegen liegen relativ weit im Tieffeld. Beachtung verdient der Einfluß der N-Substituenten auf die ^{31}P -NMR-Signallage der 2-Phosphaallylsalze. $\delta^{31}\text{P}$ erfährt in der Reihe NMe_2 , NPhMe , NPh_2 zunehmende Tieffeldverschiebung. Auch dieser Effekt ist offenbar durch den sinkenden Donorcharakter des Restes bedingt, der mit der Anzahl der Phenylgruppen abnimmt.

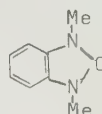
Auffallend ist weiterhin der große Unterschied der Signallagen der beiden tetraaminosubstituierten 2-Phosphaallylsalze 25 und 26: 26 liegt um 70 ppm weiter im Hochfeldbereich als 25, aber nahe dem Phosphamethincyanin 2 [34]. Die Ursache dieser Differenz könnte in einer Verengung des NCN-Winkels im ringgeschlossenen 26 gegenüber dem offenen 25 liegen. Der ankondensierte Benzolring in 2 bringt eine nochmalige Verengung mit sich.



25



26



2

$\delta^{31}\text{P}$:

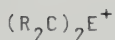
-22

-93

-104

Einen ähnlichen Einfluß der Reste auf das mittlere Atom findet man bei den CH-analogen Verbindungen der 2-Phosphaallylsalze, den Allylsalzen (Trimethincyaninen). Trägt man von Verbindungen des

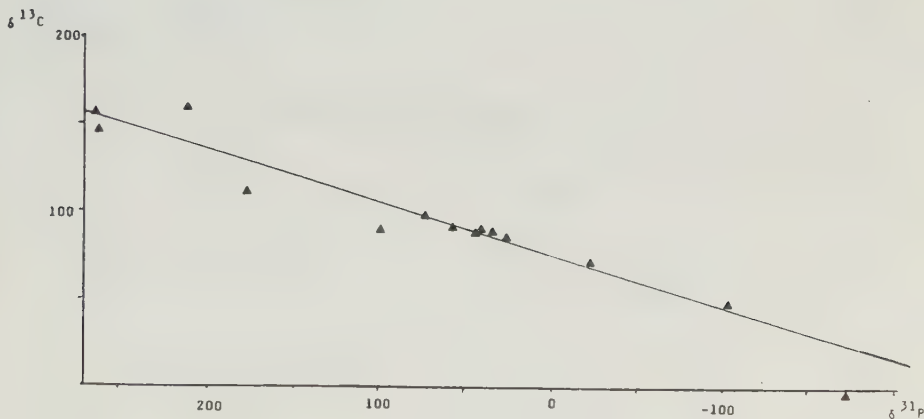
Typs



E = P, CH

die ^{31}P -Verschiebung gegen die ^{13}C -Verschiebung der analogen Verbindung auf, so ergibt sich annähernd eine Gerade (Abbildung 2). Die Beziehung läßt sich auf Verbindungen des Typs $\text{X}_2\text{E}^{+,0,-}$ erweitern. Mit Benzol und Phosphabenzol z. B. oder $\text{P}(\text{CN})_2^-$ und $\text{C}(\text{CN})_2^-$ ergibt sich eine gute Fortführung der Geraden.

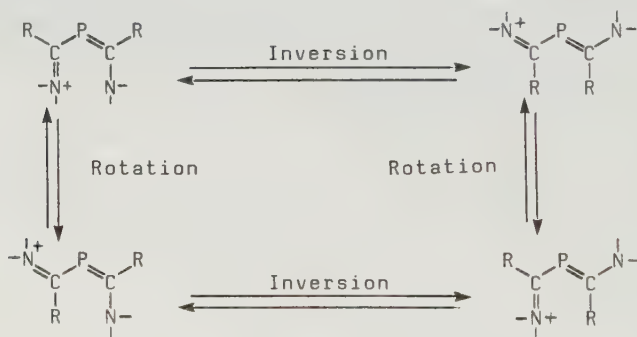
Abbildung 2: Korrelation von $\delta^{31}\text{P}$ des zweifach koordinierten Phosphors in 2-Phosphaallylsalzen mit $\delta^{13}\text{C}$ der anstelle des Phosphors befindlichen CH-Einheit in Allylsalzen.



1.3.2. ^1H -NMR-Spektren

Die ^1H -NMR-Daten sind Tabelle 3 zu entnehmen.

Die folgende Diskussion geht von einer planaren, am Phosphor gewinkelten Struktur aus, wie sie in Kapitel 1.5 beschrieben ist. Für die gewinkelte Struktur der 1,3-diaminosubstituierten 2-Phosphaallylsalze sind mehrere Isomere denkbar. Nach Berechnungen von Würthwein (Kap. 1.5.1.) besteht zwischen der *exo/exo*- und der *endo/endo*-Form eine Energiedifferenz.



Durch Rotation um die CP-Bindung und durch Inversion am Phosphor sollten die Isomeren ineinander überföhrbar sein.

Ist die Rotationsbarriere hoch genug, so sollte man das oder die vorherrschenden Isomeren beobachten können.

Anhand der Anzahl der auftretenden Signale im ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektrum könnte bestimmt werden, ob die dargestellten 1,3-diaminosubstituierten 2-Phosphaallylsalze in der *exo/endo*-, *endo/endo*- oder *exo/exo*-Form vorliegen.

Die Größe der PH- bzw. PC-Kopplungen kann über die Stellung der

Reste bezüglich des freien Elektronenpaares am Phosphor Auskunft geben. Reste, die im Van-der-Waals-Kontakt mit dem freien Elektronenpaar stehen, zeigen üblicherweise die größere Kopplung [48].

Für den Rest R wird in allen Fällen nur ein einziges ^1H -NMR-Signal gefunden. In Lösung liegt entweder nur ein Isomer vor oder die Überführung der verschiedenen Isomeren ineinander erfolgt so rasch, daß im ^1H -NMR-Spektrum nur ein gemitteltes Signal auszumachen ist.

Die PCH-Kopplung in 18 ($\text{R} = \text{H}$) belegt das alleinige Vorliegen der exo/exo-Form. Dazu kann man die PCH-Kopplung in 18 mit aus der Literatur bekannten Werten, die in Tabelle 4 zusammengestellt sind, vergleichen. In 1H-1,2,3- [74 - 77] und 1H-1,2,4-Diazaphospholen [71] sowie in 1H-1,3-Azaphospholen [78], in denen, bedingt durch die cyclische Struktur, der Wasserstoff cis zum freien Elektronenpaar am Phosphor steht, findet man große PCH-Kopplungen. Im 1-Phenyl-2-(dimethylamino)-1-phosphaalken [67,70] sowie im β -Phosphatrimethin-cyanin 37 findet man dagegen sehr kleine PCH-Kopplungen. Hier nimmt der benachbarte Wasserstoff, wie für das β -Phosphatrimethincyanin 37 durch Röntgenstrukturanalyse [68] gesichert ist, trans-Stellung zum einsamen Elektronenpaar des Phosphors ein. Aufgrund dieser Befunde kann für 18 mit seiner PCH-Kopplung von 10 Hz eine trans-Stellung des Formylprotons angenommen werden.

Dies steht auch im Einklang mit Würthweins 3-21G-Berechnung (siehe Kap. 1.5.1.) und in Übereinstimmung mit dem Befund von Becker [48], daß in Systemen $\text{P}=\text{C}\dots\text{X}$ die $\text{P}\dots\text{X}$ -Kopplung dann groß ist, wenn das Atom X cis zum freien Elektronenpaar des Phosphors steht.

Fortsetzung von Tabelle 3

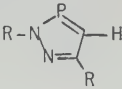
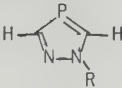
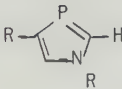
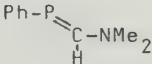
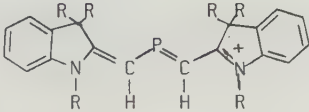
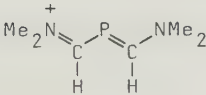
Verbindung	IM	δ_{NMe^a}	$^4J_{\text{PH}}$	δ_{NMe^b}	$^4J_{\text{PH}}$	Rest	δ	J_{PH}
<u>22C10</u> ₄	B	3.65 (d)	2.7	2.99 (d)	3.2	Aromaten-H	7.34 - 6.94 6.72 - 6.61 7.93 - 6.91 ^e 7.93 - 6.95 ^e 7.93 - 6.90 ^e 6.77 - 6.53 ^e	
<u>23C1</u>	B	3.68 (d)	2.9	3.00 (d)	2.9	Aromaten-H	3.77 (s)	
<u>23C1</u>	C	3.68 (d)	3.2	3.01 (d)	3.2	Aromaten-H	6.75 - 6.50 ^e	
<u>23C10</u> ₄	B	3.67 (d)	2.9	2.98 (d)	3.2	Aromaten-H	3.76 (s)	
<u>24C1</u>	B	3.63 (d)	2.4	3.04 (d)	3.2	Aromaten-H OCH ₃		
<u>24B1</u> ₄	A	3.69 (d)	2.4	3.12 (d)	3.2	Aromaten-H OCH ₃		
<u>25C1</u>	A	3.24 (d)	1.0					1.5
<u>25C10</u> ₄	A	3.15 (d)	1.0					1.5
<u>25I</u>	A	3.21 (d)	1.0					
<u>26C1</u>	A	2.92 (s)				CH ₂	3.76 (d) 3.84 (d) 3.82 (s,br) 3.68	
<u>26C1</u>	A	3.02 ^c						
<u>26C1</u>	A	2.98 ^f						
<u>26C10</u> ₄	B	2.97						1.7

Verbindung	LM	δ NMe ^a	$^4J_{PH}$	δ NMe ^b	$^4J_{PH}$	Rest	δ	J_{PH}
<u>26BPh₄</u>	A	2.76					3.26	2.0
<u>26BPh₄</u>	B	2.94					3.62	1.7
<u>27C1</u>	A	3.71 (d)	2.0			SCH ₃	2.76 (s)	
<u>27C1</u>	E	3.60 (d) ^c	2.2				2.68	
		3.56 (d) ^d	2.2				2.65	0.5
		3.49 (s,br) ^g					2.61	1.0
<u>29C1</u>	D					Aromaten-H	7.79 - 7.05	

A: CDCl₃; B: CD₃CN; C: D₂O; D: (CD₃)₂CO; E: CH₂Cl₂a) zum Phosphor trans-ständige N-Methylgruppe (vgl. Kap. 1.), sowie NMe₂-Gruppen;

b) zum Phosphor cis-ständige N-Methylgruppe; c) 26°C; d) -3°C; e) AA'BB'-System, nicht ausgewertet; f) -72°C; g) -51°C.

Tabelle 4: $^2J_{\text{PH}}$ -Kopplungen in Systemen mit zweifach koordiniertem Phosphor der Oxidationsstufe +1.

Verbindung	$^2J_{\text{PH}}$ (Hz)	Literatur
	32 - 45	74 - 77
	39 - 48	diese Arbeit, 71
	39	78
	15	48
 <u>37</u>	15	25
 <u>18</u>	10	

Auch in den anderen 1,3-diaminosubstituierten 2-Phosphaallylsalzen wird die *exo/exo*-Form (zumindest überwiegend) auftreten. 20 mit R = *t*Bu liegt wahrscheinlich überwiegend in *endo/endo*-Form vor (siehe

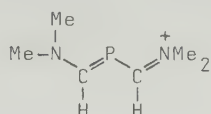
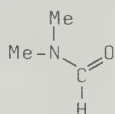
Abschnitt 1.2.3.).

Für die N-Methylgruppen treten im ^1H -NMR-Spektrum bei Raumtemperatur z. T. ein, z. T. zwei intensitätsgleiche Signale auf. Letzteres ist auf die eingeschränkte Rotation um die CN-Bindung zurückzuführen. Die Höhe der Rotationsbarriere hängt vom Rest R ab. Bei Raumtemperatur findet man für 18, 21, 22, 23, 24 und 28 zwei den N-Methylgruppen (bei 28: N-Methylengruppen) zugehörige Signale, für 19 einen breiten Signalberg und für 20, 25, 26 und 27 nur ein Signal. Bei Temperaturerniedrigung auf -51°C verbreitert sich das Signal von 27, während das von 20 einen Signalberg aufweist. Die Signale von 25 und 26 bleiben auch bei -80°C unbeeinflusst. Für die tetraaminosubstituierten 2-Phosphaallylsalze 25 und 26 war das auch zu erwarten, weil sich hier zwei Aminogruppen in die π -Bindung zu einem Kohlenstoff teilen. Für die angenommene exo/exo-Form sollten dann zwei N-Methyl-Signale auftreten, wenn die Rotation um die CN-Bindung (wie in Säuredimethylamiden) gehindert ist. Die NMR-Signale der Säureamide sind gründlich untersucht worden [37,38]. (Einen umfassenden Übersichtsartikel zu diesem Thema haben W. E. Stewart und T. H. Siddall geschrieben [35].)

Im N,N-Dimethylformamid ist durch partielle Doppelbindung (Bindungsordnung ca. 1.5, [36]) die Rotation um die CN-Bindung so stark gehindert, daß im ^1H -NMR-Spektrum bei Raumtemperatur zwei getrennte Signale für die N-Methylgruppen auftreten. Das Signal der N-Methylgruppe cis zum Sauerstoff kommt dabei bei höherem Feld zu liegen als dasjenige der trans-ständigen. Zudem besitzt die cis-ständige Gruppe die größere J_{HH} -Kopplung zum Formylproton.

18 besitzt eine Anordnungsmöglichkeit mehr als DMF. Eine

Zuordnung der ^1H -NMR-Signale zu den beiden N-Methylgruppen ist nicht eindeutig möglich. Beim DMF wurde das Signal bei höherem Feld der zum Sauerstoff cis-ständigen Methylgruppe zugeordnet. Versuchsweise wird deshalb das ^1H -NMR-Signal von 18 bei höherem Feld der Methylgruppe in cis-Stellung zum Phosphor zugeordnet (Tabelle 6). Es besitzt zudem die größere PH-Kopplung. Diese weist wiederum auf die größere Nähe zum freien Elektronenpaar am Phosphor hin und bestätigt die Annahme einer cis-Stellung.



Die Verschiebung des Formylprotons von 18 befindet sich bei ähnlich tiefem Feld wie das des Dimethylformamids.

Die beiden Kopplungen der N-Methylgruppen (oder ihr Mittelwert) zum Phosphor hängen deutlich von der Natur des Restes R ab. Sie nehmen in der Reihe $\text{R} = \text{Ph}, \text{SMe}, \text{H}, \text{NMe}_2, \text{tBu}, -\text{CH}_2\text{NMe}$ ab. Diese Reihenfolge kann mit einem Rückgang der PC- π -Bindung in Zusammenhang gebracht werden. Dimroth schreibt das Fehlen einer PH-Kopplung im Bis(1,3-dialkylbenzimidazol-2-yl)-phosphamethincyanin 2 ebenfalls einem geringeren Doppelbindungscharakter der PC-Bindung zu [34].

Die beiden Signale der N-Methylgruppen eines 1,3-Dimethylamino-phosphaallylsalzes werden durch den Phosphor unterschiedlich stark aufgespalten. Ähnlich wie im DMF koppelt dabei das bei höherem Feld befindliche Signal stärker als das andere. In 18 zeigen die N-Methylgruppen nur noch eine sehr kleine J_{HH} -

Kopplung zum Formylproton, die sich in einer Signalverbreiterung äußert.

Bei Lösungsmittelwechsel wird die Signallage der beiden N-Methylgruppen unterschiedlich stark beeinflusst. Das bei tieferem Feld befindliche Signal in 18 erleidet den stärkeren Tieffeldshift beim Wechsel von Acetonitril nach Chloroform.

1.3.3. ^{13}C -NMR-Spektren (Tabelle 5)

Das Signal des dem Phosphor benachbarten Kohlenstoffs C1/C3 liegt im Tieffeld im Bereich sp^2 -hybridisierter Carbokationen [69].

Seine Verschiebung hängt wie bei allen Carbokationen empfindlich davon ab, ob er stärkere oder schwächere Donor-Substituenten trägt. Deshalb stellt seine Signallage ein grobes Maß für die Elektronendichte am sp^2 -Kohlenstoff eines Cyanins [51] dar. Je größer seine positive Partialladung wird, umso mehr rückt sein ^{13}C -NMR-Signal zu tieferem Feld. So findet man die C1/C3-

Signale der Verbindungen 20 und 22 bei $\delta \approx 212$, während diejenigen von 25 und 26 wesentlich höher bei 190 zu liegen kommen. Die ^{13}C -NMR-Signale der C1/C3-Kohlenstoffe in 2-Phosphaallylsalzen befinden sich im Bereich des Kohlenstoffs in aminosubstituierten Phosphaalkenen [48,64,66,67].

Die PC-Kopplungen der 2-Phosphaallylsalze über eine Bindung sind fast doppelt so groß wie in den vergleichbaren aminosubstituierten Phosphaalkenen. Zwei Beispielpaare sind in Tabelle 6 gegenübergestellt.

Tabelle 5: ^{13}C -NMR-Daten von 2-Phosphaallylsalzen

Verbindung	LM	δ_{PC}	$^1\text{J}_{\text{PC}}$	δ_{NC}	$^3\text{J}_{\text{PC}}$	δ_{NC}	$^3\text{J}_{\text{PC}}$	Rest	δ	J_{PC}
<u>18Cl</u>	A	198.0	52.0	49.3	1.5	41.8	21.5			
<u>18Cl</u>	B	196.6	53.7	49.8	1.2	42.7	21.4			
<u>19Cl</u>	A	209.6	102.5	47.9	19.0					
<u>19BF₄</u>	A	209.6	101.8	47.4	19.1			C-i	25.3	7.3
								cHex	33.3 - 45.0	
<u>20Cl</u>	A	212.5	112.5	49.9	2.1			<u>C-CH₃</u>	42.8	20.0
								<u>C-CH₃</u>	30.4	16.9
<u>22Cl</u>	A	204.2	69.6	45.9	-	46.5	27.1	C-i	137.7	5.2
								C-o	128.3	-
								C-m	127.8	2.2
								C-p	129.	-
								C-1	161.1	-
<u>24Cl</u>	B	204.0	68.1	45.8	1.5	46.5	27.8	C-2,6	113.6	-
								C-3,5	129.9	2.2
								C-4	130.4	4.4
								OCH ₃	55.5	-

Verbindung	δ_{PC}	$^1J_{PC}$	δ_{NC}	$^3J_{PC}$	δ_{NC}	$^3J_{PC}$	Rest	δ	J_{PC}
<u>24BF₄</u>	A	204.0	68.1	45.2	1.5	46.0	C-1	161.0	
							C-2,6	113.5	
							C-3,5	129.9	1.5
							C-4	130.4	5.1
							OCH ₃	55.3	-
<u>25Cl</u>	A	194.8	79.4	43.9	4.9				
<u>26Cl</u>	B	183.4	79.1	36.3	9.1		CH ₂	51.0	1.6
<u>27Cl</u>	A	201.9	102.3	47.2	4.8		SCH ₃	21.3	17.1
<u>28Cl^a</u>	B	199.6	74.0	50.2	1.8	49.3	C-1,2	136.4	1.8
							C-3,6	135.8	5.9
							C-4,5	127.0	0.8

A: CDCl₃; B: CD₃CN.

a) NET statt NMe.

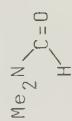
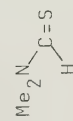
In völliger Übereinstimmung mit den ^1H -NMR-Spektren findet man für die N-Methylgruppen eines Dimethylamino-Restes entweder zwei getrennte oder ein gemitteltes Signal. Die Zuordnung der beiden ^{13}C -NMR-Signale einer Dimethylamino-Gruppe ist aufgrund der geminalen PC-Kopplung möglich. Wie bei den C-Dimethylamino-phosphaalkenen ([48,64,66,67]; Tabelle 6) wird die größere Kopplung der zum Phosphor cis-ständigen Methylgruppe zugeordnet. Bei R = H ist das gleichzeitig das ^{13}C -NMR-Signal bei höherem Feld, bei R = Ar dagegen dasjenige bei tieferem Feld (Tabelle 5). Eine mögliche Erklärung wäre, daß die zum freien Elektronenpaar des Phosphors trans-ständige N-Methylgruppe sich im Einflußbereich der π -Elektronenwolke des Phenylrings befindet [35,36]. 20 (R = tBu) weist im ^{13}C -NMR-Spektrum (im Gegensatz zum ^1H -NMR-Spektrum) einige Besonderheiten auf. Das Signal der C-Methylgruppen zeigt mit 16.9 Hz eine $^3J_{\text{PC}}$ -Kopplung in der Größenordnung einer cis-N-Methylgruppe; während das Signal der N-Methylgruppe mit 2.1 Hz in der Größe einer trans-N-Methylgruppe mit dem Phosphor koppelt. Zudem weist der zentrale Kohlenstoff der t-Butylgruppe mit 20.0 Hz eine wesentlich größere $^2J_{\text{PC}}$ -Kopplung auf, als der damit vergleichbare ipso-Kohlenstoff des Cyclohexylrestes in 19 mit 7.3 Hz. Dies legt für 20 nach dem oben Besprochenen eine Struktur mit t-Butylgruppen in exo/exo-Stellung nahe.

Ersetzt man in 2-Phosphaallylkationen $\text{R}_2\text{C}=\text{P}-\text{CR}_2^+$ die Gruppierung $=\text{P}-\text{CR}_2$ durch den isoelektronischen Schwefel, so erhält man Thioamide. Die ^{13}C -NMR-Verschiebungen [28,69] ihrer

Tabelle 6: ^1H - und ^{13}C -NMR-Vergleich von 25 und 18 mit den entsprechenden Phosphoralkenen; von 18 mit Dimethylformamid (in CDCl_3)

	$\delta \text{ } ^1\text{H}$		CP(0) ($^1\text{J}_{\text{PC}}$)	$\delta \text{ } ^{13}\text{C}$	
	NMe _{cis} ($^4\text{J}_{\text{PH}}$)	NMe _{trans} ($^4\text{J}_{\text{PH}}$)		NMe _{cis} ($^3\text{J}_{\text{PC}}$)	NMe _{trans} ($^3\text{J}_{\text{PC}}$)
<u>25</u>					
$\begin{array}{c} \text{Me}_2\text{N} \\ \diagup \\ \text{C}=\text{P}-\text{Ph} \\ \diagdown \\ \text{Me}_2\text{N} \end{array}$		-	194.8 (79.4)	43.9 (4.9)	
	2.27 ^{b,c} d	2.56 d	198.8 (67.1)	43.0 (-)	41.8 (13.4)
<u>18</u>					
$\begin{array}{c} \text{Me}_2\text{N} \\ \diagup \\ \text{C}=\text{P}-\text{Ph} \\ \diagdown \\ \text{H} \end{array}$	3.38 (1.5)	3.66 (1.2)	198.0 (52.0)	49.3 (1.2)	41.8 (21.4)
	2.54 ^{c,f} (4.3)	2.47 (3.3)	187.5 ^g (48.0)	46.8 ^c (-)	40.2 (21.3)

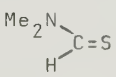
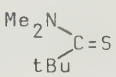
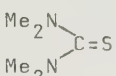
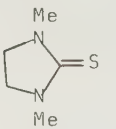
Fortsetzung von Tabelle 6:

	$\delta^1\text{H}$		$\delta^{13}\text{C}$		
	NMe _{cis} (⁴ J _{PH})	NMe _{trans} (⁴ J _{PH})	CH (² J _{PH})	CP(O) (¹ J _{PC})	NMe _{trans} (³ J _{PC})
h 	2.88	2.97	8	162.6	31.5
i, j 				188.1 ⁱ , j	37.3

- a) [64]; b) in C₆D₆; c) von den Autoren wurde keine Zuordnung getroffen; d) nur Signalverbreiterung; e) [48]; f) bei -50°C, Reinsubstanz; g) Cyclopentan, -10°C; h) [35]; i) [28]; j) [69].

Cl-Kohlenstoffe sollten gut mit denen der 2-Phosphaallylsalze vergleichbar sein. Tatsächlich findet man fast identische Verschiebungen (Tabelle 7). Der Einfluß eines $(P^+)/2$ auf die ^{13}C -NMR-Signallage des benachbarten Kohlenstoffs entspricht also dem Einfluß des doppelt gebundenen Schwefels. Die ähnliche Elektronegativität von Phosphor und Schwefel könnte hier eine Rolle spielen.

Tabelle 7: ^{13}C -NMR-Vergleich von 18, 20, 25 und 26 mit den analogen Thioharnstoffen in $CDCl_3$

Verbindung	$\delta C=E$	δNMe	δ Rest		Lit.
<u>18</u>	196.6	49.8 ^a	42.7 ^b		
	188.1	45.4 ^a	37.3 ^b		[28,69]
<u>20</u>	212.5	49.9	42.8 ^c	30.4 ^d	
	212.0	46.0	43.1	31.2	[28]
<u>25</u>	194.8	43.9	-		
	194.0	43.2	-		[69]
<u>26</u> ^e	183.4	36.3	51.0		
	182.9	34.9	48.3		[69]

a) NMe_{trans} ; b) NMe_{cis} ; c) $CMe_3(cis)$; d) $CMe_3(trans)$;

e) in $MeCN/C_6D_6$

Aufgrund dieser Ähnlichkeit wurde eine versuchsweise Zuordnung der N-Methylgruppen von 18 analog den sicher zugeordneten im Dimethylthioformamid [69] getroffen. Man erhält die gleiche Zuordnung wie oben beschrieben (Tabelle 6).

In der isologen Reihe CH, N, P, As verschiebt sich das ^{13}C -NMR-Signal des C1/3-Kohlenstoffs nach tieferem Feld. Die gleiche Tendenz zeigt, wenn auch weniger ausgeprägt, das ^{13}C -NMR-Signal der Dimethylamino-Gruppen.

Tabelle 8: Vergleich ausgewählter ^{13}C -NMR-Daten von Heteroallylsalzen mit E = CH, N, P, As.

$\begin{array}{c} \text{Me}_2\text{N}^+ \\ \\ \text{C}=\text{E}-\text{C}-\text{NMe}_2 \\ \quad \\ \text{R} \quad \text{R} \end{array}$				
R	E	C-E	NMe	Lit.
H	CH	163.7	46.3	[61]
			38.5	
	N	166.5	43.0	[72]
			36.8	
	P	198.0	49.3	diese Arbeit
Ph			41.8	
	As	207.5	50.4	[63]
			43.9	
	P	204.2	46.5	diese Arbeit
			45.9	
	As	215.5	48.0	[63]
			46.2	

1.4. UV/Vis-Spektren

Die 2-Phosphaallylsalze weisen im UV/Vis-Spektrum langwellige Absorptionsmaxima im Bereich von 349 - 514 nm mit hoher Extinktion auf, wie sie für organische Polymethinfarbstoffe charakteristisch sind (Tabelle 9). Dies zeigt das Vorliegen einer durchkonjugierten Polymethinkette an, in welche der sp^2 -hybridisierte Phosphor der Koordinationszahl 2 eingebunden ist.

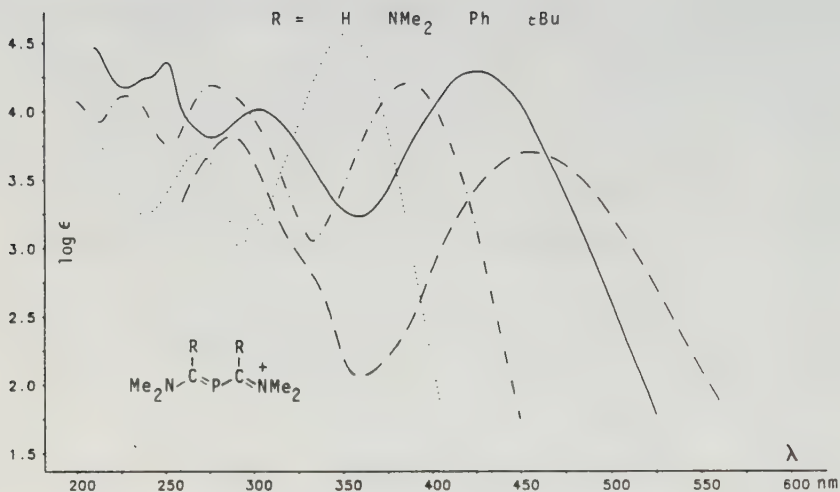
Nach dem Elektronengas-Modell von Kuhn [2] besitzen Polymethine, deren Anzahl an Doppelbindungen entlang der mesomeren Kette eine gerade Zahl j (hier: 2) ergibt, an der zentralen CH-Gruppe im HOMO hohe π -Elektronendichte, während das LUMO an dieser Stelle eine Knotenebene aufweist. Ersetzt man diese mittlere Methineinheit durch den elektronegativeren Stickstoff, so wird das HOMO durch Gewinn an Coulomb-Energie energetisch erniedrigt, während die Energie des LUMO unbeeinflusst bleibt. Die nunmehr größere Energiedifferenz zwischen diesen beiden Niveaus führt zu hypsochromer Verschiebung der längstwelligsten UV-Absorption. Umgekehrt führt der Ersatz der mittleren Methineinheit durch elektropositive Atome wie z. B. Phosphor oder Arsen, zu einer Destabilisierung des HOMO. Die Energiedifferenz zwischen HOMO und LUMO verringert sich damit; es ist eine bathochrome Verschiebung zu erwarten. Einen weiteren Beitrag zur bathochromen Verschiebung wird die Verlängerung der Cyaninkette durch den Phosphor leisten, dessen Radius mit 110 pm größer ist als der des Kohlenstoffs mit 77 pm.

Tabelle 9: UV/Vis-Daten von 2-Phosphaallylkationen in Methanol.

2-Phosphaallyl- kation	$\lambda_{\max}$ [nm]	log ϵ	Farbe
<u>26</u>	349	4.06	cremefarben
<u>18</u>	353	4.57	strohgelb
<u>25</u>	386	4.20	gelb
<u>2</u>	421 ^a	4.51	
<u>22</u>	425	4.28	hellorange
<u>28</u>	437	3.98	orange
<u>19</u>	440	3.99	orange
<u>23</u>	442	3.86	braunrot
<u>20</u>	456 ^b	3.69	rot
<u>29</u>	456	4.13	dunkelrot
<u>31</u>	512	2.54	schwarzrot
<u>30</u>	514	4.24	dunkelrot

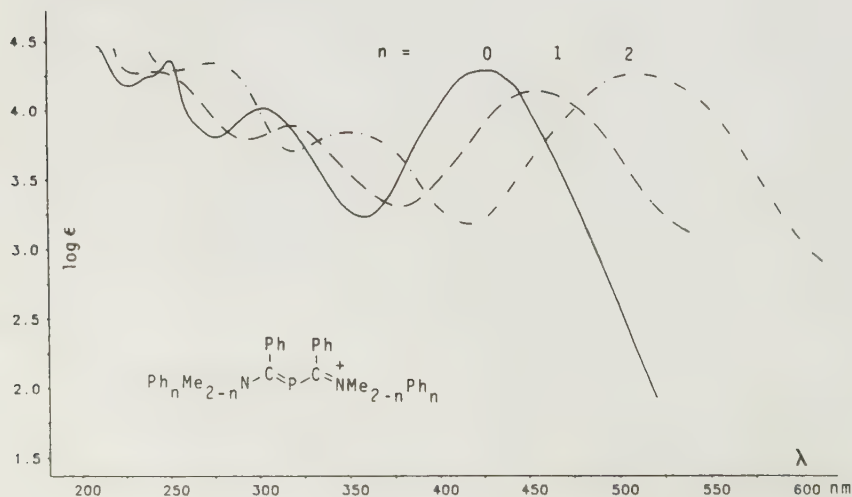
a) [34]; b) in Acetonitril.

Abbildung 3:



Ein Ersatz der Dimethylamino-Gruppe in 22 durch eine Methylphenylamino- [10] bzw. Diphenylamino-Gruppe [11] führt zu weiterer Farbvertiefung von orange nach dunkelrot und zu bathochromer Verschiebung der längstwelligen Absorption um 89 nm.

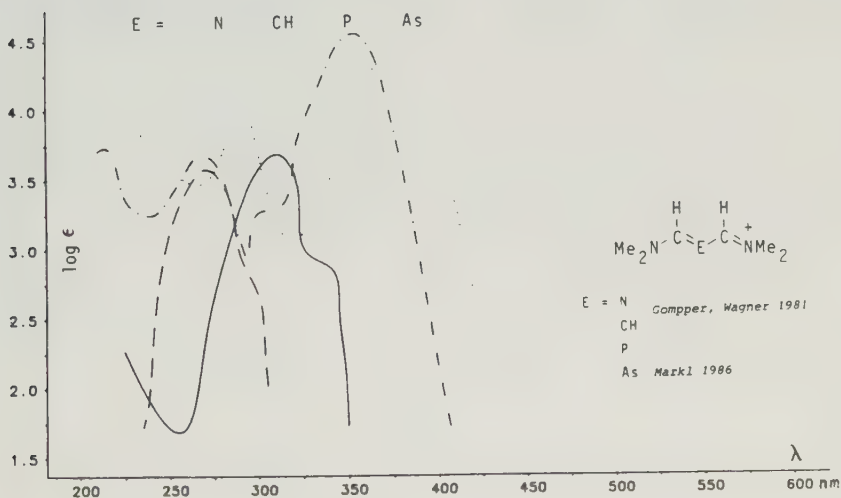
Abbildung 4:



Einen Vergleich der UV/Vis-Spektren von Bis(dimethylamino)allyl-salzen mit dem Zentralatom N, CH, P bzw. As zeigt Abbildung 5. Das längstwellige Absorptionsmaximum erfährt in dieser Reihenfolge eine bathochrome Verschiebung um etwa 100 nm.

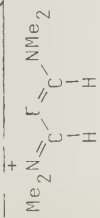
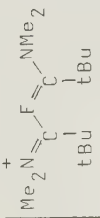
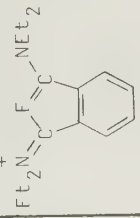
Entgegen der Erwartung steht der nach der Allred-Rochow-Skala [80] am wenigsten elektronegative Phosphor in dieser Reihe nicht am Ende. Die Verlängerung der Polymethinkette durch das größere Arsen (Atomradius = 121 pm) gegenüber dem Phosphor (Atomradius = 110 pm) könnte den Einfluß der Elektronegativität auf die Lage des Absorptionssignals überkompensieren.

Abbildung 5:



Weitere Vergleiche von UV-Daten verschiedener Allyl- und Hetero-allylsalze sind in Tabelle 10 zusammengestellt.

Tabelle 10: Vergleich der längstwelligsten Absorption von Allyl- und 2-Heteroallylkationen -
mit E = N, P, As.

Kation	f	CH $\lambda_{\max}$	log ϵ	N $\lambda_{\max}$	log ϵ	P ^c $\lambda_{\max}$	log ϵ	As ^d $\lambda_{\max}$	log ϵ
	+	311 ^{a,e}	4.70	272 ^{a,e}	4.54	353	4.57	377	4.43
	+	370 ^{b,f}	4.20			456	3.69		
	+	476 ^{a,g}	3.85	375 ^{b,h}	3.83	437			

$ \begin{array}{c} \text{Me}_2\text{N}^+ \\ \diagup \\ \text{C} = \text{E} \\ \diagdown \\ \text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{Ph} \quad \text{Ph} \end{array} $	323 ^{h, i}	4.51	245 ^{b, j}	4.44	425	4.28	454	3.84
$ \begin{array}{c} \text{Me}_2\text{N}^+ \\ \diagup \\ \text{C} = \text{E} \\ \diagdown \\ \text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{Me}_2\text{N} \quad \text{NMe}_2 \end{array} $					386	4.20		

a) in CH₂Cl₂; b) in CHCl₃; c) in MeOH; d) [149]; e) [98]; f) [32]; g) [31]; h) [97];

i) in CCl₄; j) [99].

1.5. Elektrochemie

Mit Hilfe der cyclischen Voltammetrie konnten Schoeller und Niemann [80] in ersten Vorversuchen an den 2-Phosphaallylsalzen 19BF₄ und 22BF₄ zeigen, daß sich diese kathodisch reduzieren lassen.

In Acetonitril entstehen bei Raumtemperatur aus 22BF₄ und 19BF₄ reversibel stabile Radikale. 22BF₄ läßt sich noch weiter zum Anion reduzieren, wobei jedoch noch nicht klar ist, ob die Reaktion reversibel oder quasi-reversibel verläuft.

Die Redoxpotentiale, gemessen gegen eine wäßrige gesättigte Kalomel-Elektrode (SCE), sind Tabelle 11 zu entnehmen. Zum Vergleich wurde das Tetrakis(dimethylamino)ethen-Dikation (TDE^{2+}) [81,82] aufgenommen.

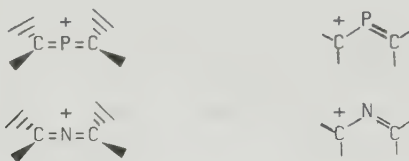
Tabelle 11: Redoxpotentiale (V) von 19BF₄, 22BF₄ und TDE^{2+} gegen SCE

Verbindung	E_1	E_2
<u>19BF</u> ₄	-1.29	-
<u>22BF</u> ₄	-1.08	-1.39
$\text{TDE}^{2+}(\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{N}_4)^{2+}$ [81]	-0.61	-0.75

Das Anion von 22BF₄ entsteht wahrscheinlich deshalb relativ leicht, weil die Phenylringe an der Verteilung der negativen Ladung beteiligt sind. Diese Mesomerie spielt vermutlich schon beim Radikal eine Rolle, da sich 22BF₄ leichter zum Radikal reduzieren läßt als 19BF₄.

1.6. Struktur der 2-Phosphaallylsalze

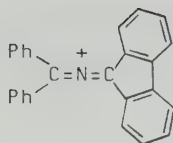
Für ein 2-Phosphaallylkation sind, wie für sein Azaanaloges oder für Allenium-Ion und Allylkation, zwei grundsätzlich verschiedene räumliche Anordnungen denkbar:



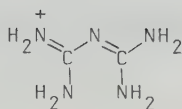
Zum einen sollte eine gestreckte allenartige, zum anderen eine gewinkelte allylartige Anordnung der CPC-Einheit möglich sein.

Für das niedrigere Homologe des Phosphors, den Stickstoff, sind beide strukturellen Alternativen realisiert worden. Dabei üben die Substituenten einen starken Einfluß auf die Größe des CNC-Winkels aus. Würthwein [40] stellte fest, daß Substituenten wie H, Alkyl und Aryl die lineare Azaallenium-Struktur begünstigen, Substituenten mit starken Donoreigenschaften wie OR und NR₂ hingegen die planare gewinkelte Azaallyl-Form. Diese Feststellungen stützen sich auf 3-21G- und MNDO-Berechnungen [41,42] und auf zahlreiche Kristallstrukturuntersuchungen [41-47].

Der für die Azaallenium-Struktur geforderte CNC-Winkel von 180° wurde allerdings noch nicht erreicht. Die bisher beste Annäherung gelang Würthwein [41] in Verbindung A mit 163°.



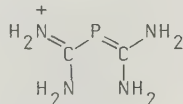
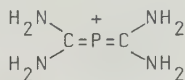
A



B

Der kleinste im Augenblick bekannte CNC-Winkel für die Azaallyl-Form liegt bei 113° [46] in B.

Für das 2-Phosphaallylkation 25 wurden von J. Kroner [83] an der Modellverbindung mit NH_2 statt NMe_2 STO-3G-, 3-21G- und MNDO-Berechnungen durchgeführt. Das Energieminimum fand er bei 106.7° .



Der berechnete CPC-Winkel steht in guter Übereinstimmung mit dem aus der Röntgenstrukturanalyse von 25C10₄ erhaltenen Wert von 103.6° . Die lineare Anordnung erweist sich nach STO-3G-Rechnung als um 105.4 kcal/mol energiereicher.

Für den Phosphor sollte eine gewinkelte Struktur zu erwarten sein, da in allen bisher untersuchten Verbindungen mit zweifach koordiniertem Phosphor ein CPC-Winkel um 100° gefunden wurde.

1.6.1. Röntgenstrukturanalyse von 1,1,3,3-Tetrakis(dimethyl-
amino)-2-phosphaallyl-perchlorat $\underline{\underline{25ClO_4}}$

Zur Klärung der Frage nach linearer oder gewinkelter CPC-Einheit wurde am Beispiel von $\underline{\underline{25ClO_4}}$ von R. R. Holmes und Mitarbeitern eine Röntgenstrukturanalyse (84, siehe auch 85) durchgeführt. $\underline{\underline{25ClO_4}}$ kristallisiert beim Zusammengeben konzentrierter Ethanol-lösungen von $\underline{\underline{25Cl}}$ und Ammoniumperchlorat zunächst in zartgelben Nadeln, dann in hellgelben Plättchen aus, letztere haben die Raumgruppe $P2_1/n$ (andere Aufstellung von $P2_1/c$) mit den Gitterkonstanten $a = 680.8(1)$, $b = 1288.7(3)$, $c = 1925.6(3)$ pm und $\beta = 97.99(2)^\circ$. In jeder Einheitszelle befinden sich vier Formeleinheiten. Es wurden 2045 unabhängige Reflexe mit $I \geq 2(I)$ mit einem Enraf-Nonius CAD4-Diffraktometer vermessen. Die verwendete Strahlung war $Mo_{K\alpha}$ (Graphitmonochromator) für $2^\circ \leq 2\theta \leq 50^\circ$. $R = 0.061$, $R_w = 0.075$.

$\underline{\underline{25ClO_4}}$ liegt gewinkelt vor (siehe Abbildung 6) und hat annähernd C_2 -Symmetrie. Der CPC-Winkel beträgt 103.6° und besitzt damit die für den zweifach koordinierten Phosphor erwartete Größe (Tabelle 12).

Wegen der sterischen Wechselwirkung der Dimethylaminogruppen ist das Kation wie das Allylkation (CH statt P) [57,58] nicht ganz eben und die inneren Winkel am Kohlenstoff sind größer als die äußeren.

Abbildung 6: ORTEP-Zeichnung der Struktur von 25C10₄ im Kristall.

Die Schwingungsellipsoide entsprechen 50% Wahrscheinlichkeit. Die Wasserstoffatome sind der Übersichtlichkeit halber weggelassen.

Bindungslängen (pm) und Bindungswinkel (°)
(gegebenenfalls Mittelwerte).

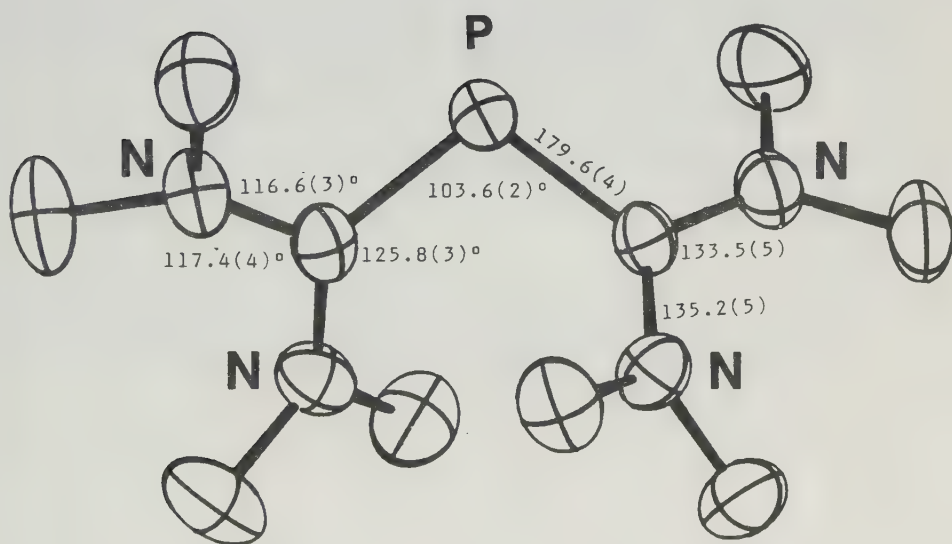
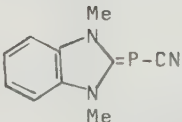
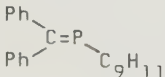
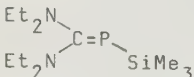
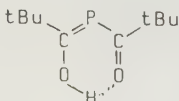
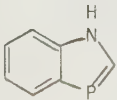


Tabelle 12: CPC-Bindungswinkel [°] und PC-Bindungslängen [pm]
in 25C10₄ und ausgewählten Verbindungen LPL' mit
zweifach koordiniertem Phosphor.

Verbindung	LPL'	PL	PL'	Lit.
<u>25</u>	103.6	179.6		
<u>3</u>	104.6	175.7	175.4	[100]
<u>37</u>	101.8	171		[68]
	101.8	177.1	168.2	[30]
	107.6	183.0	169.3	[101]
	106.2	223.6	176.1	[104]
	97.8	180.1		[103]
	88.2	180.7	169.5	[102]

Die PC-Bindungslänge steht mit einer Bindungsordnung von 1.5 im Einklang. Die CN-Bindung ist ebenfalls kürzer als eine Einfachbindung und mit 134.3 pm ähnlich kurz wie im Biguanidinium-Ion ([47]; Tabelle 13).

In der Reihe CH, N, P verengt sich der CEC-Winkel um 22° (Tabelle 13).

Tabelle 13: CEC-Winkel, EC- und CN-Bindungslängen in Verbindungen

$((\text{Me}_2\text{N})_2\text{C})_2^+$ mit E = CH, N, P und in
 $(\text{Me}_2\text{NCH})_2\text{E}^+$ mit E = N, P.

	$\begin{array}{c} \text{Me}_2\text{N}^+ \\ \\ \text{C} = \text{E} = \text{C} \begin{array}{l} \text{NMe}_2 \\ \\ \text{NMe}_2 \end{array} \\ \\ \text{Me}_2\text{N} \end{array} \quad \text{X}^-$			$\begin{array}{c} \text{Me}_2\text{N}^+ \\ \\ \text{C} = \text{E} = \text{C} \begin{array}{l} \text{NMe}_2 \\ \\ \text{H} \end{array} \\ \\ \text{H} \end{array} \quad \text{X}^-$	
E	CH ^a	N ^{a,c}	P ^a	N ^a	P ^b
X	ClO ₄	Cl	ClO ₄	I ₃	-
		<u>b</u>	<u>25</u>	<u>c</u>	<u>a</u>
<CEC	125.8	122.8	103.6	113.0	94.4
EC	142	133.0	179.6	133.6	181.3
CN	135	133.8	134.3	131.4	129.6
Lit.	[57]	[47]		[46]	[106]

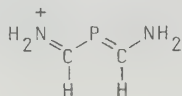
a) aus Röntgenstrukturanalyse

b) berechnet mit 3-21G-Methode

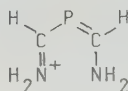
c) NH₂ statt NMe₂

Würthwein [106] berechnete am Beispiel a die günstigste Anordnung der NH₂-Gruppen im symmetrisch zweifach substituierten 2-Phosphallylkation. Nach seinen Ergebnissen aus 3-21G-Rechnungen

erweist sich die exo/exo-Verbindung a um 10.4 kcal/mol energetisch begünstigt gegenüber der endo/endo-Verbindung a'.



a



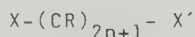
a'

Für a sagt er den kleinen CPC-Winkel von 94.4° voraus. Dies bedeutet gegenüber 25 eine Verengung um 9°. Im Azaanalogon des 2-Phosphaallylkations wurde mit Hilfe der Röntgenstrukturanalyse eine entsprechende Verengung gefunden. Der zentrale CNC-Winkel der in exo/exo-Form vorliegenden diaminosubstituierten Verbindung c ist um fast 10° kleiner als derjenige in der tetraaminosubstituierten Verbindung b (Tabelle 13).

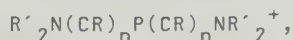
Die CP-Bindung wird beim Übergang zur diaminosubstituierten Verbindung etwas länger und nähert sich damit dem Wert einer PC-Einfachbindung, während sich die CN-Bindung erheblich verkürzt. Somit sollte die Rotation der NR₂-Gruppe um die CN-Bindung erschwert sein und im ¹H- und ¹³C-NMR-Spektrum zu zwei getrennten NMR-Signalen Anlaß geben. Dies wird im Experiment auch tatsächlich beobachtet (siehe Kapitel 1.2.).

1.7. Einordnung der 2-Phosphaallylsalze

Polymethinfarbstoffe wurden von Dähne [53,54] durch die folgende Formel definiert:

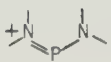
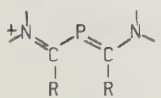
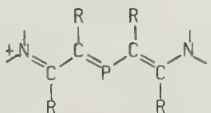


Ersetzt man in Methincyaninen ($X = NR'_2$, $X' = NR'_2^+$) die mittlere Methineinheit ($=CR-$) durch Phosphor, so erhält man Verbindungen der allgemeinen Formel,



in denen (trotz der Störung durch das Heteroatom [54]) der Polymethincharakter erhalten bleibt.

Folgende Vertreter einer solchen "methinylogen" Reihe sind bekannt:

		typisches $\delta^{31}P$	Literatur
$n = 0$		313	Parry [23], Cowley [24]
$n = 1$		40	diese Arbeit, Dimroth [5]
$n = 2$		356	Reichardt [25]

In diesen Vergleich können auch das 1,3- und 1,4-Azaphosphinin als ringgeschlossene Formen einbezogen werden:

		typisches $\delta^{31}\text{P}$	Literatur
$n = 1, 3$		161	Märkl [60]
$n = 0, 4$		59	Foucaud [147]
$n = 2$		245	Märkl [59]

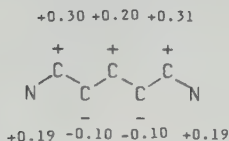
Mit den Diaminophosphenium-Ionen wurden von Parry [23] und Cowley [24] Verbindungen mit $n = 0$ vorgestellt. Die 2-Phosphaallyl-kationen, mit ringgeschlossenen Resten auch die Phosphamethincyanine [34,4,5], repräsentieren $n = 1$.

Reichardt [25] synthetisierte die β -Phosphatrimethincyanine ($n = 2$). Märkl trug die ringgeschlossenen Vertreter mit $n = 1$ und 3 [60] und mit $n = 2$ [59] bei.

Auffallend in dieser Reihe ist die Alternanz der ^{31}P -NMR-Verschiebungen zwischen geradzahligem und ungeradzahligem n . Die Verschiebungen spiegeln einen Wechsel der Elektronendichte am Phosphor wider.

Alternierende π -Elektronendichte entlang einer Kette ist von den Methincyaninen [55,56] her bekannt und gut untersucht. Eine der

Berechnungen der π -Ladungsdichten stammt von Klessinger [26].



Die erste und dritte Methineinheit trägt positive π -Ladung, die zweite dagegen negative.

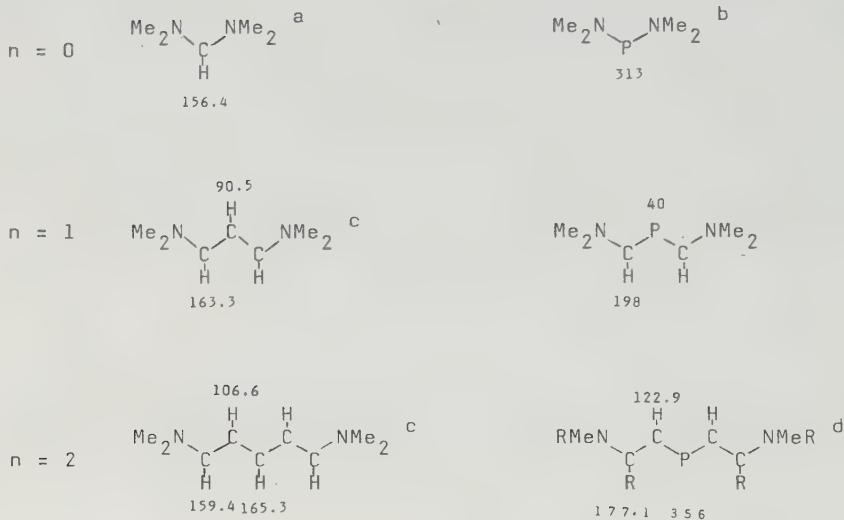
Experimentelle Bestätigung erfuhr dieses Ergebnis von Scheibe [49] und Dähne [50] durch ^1H -NMR-spektroskopische Untersuchungen an Polymethinprotonen sowie von Radeglia [51] durch ^{13}C -NMR-spektroskopische Untersuchungen an Polymethinkohlenstoffen.

Diese für Polymethine typische Alternanz besteht nach Vorhersage von König [55] und Dähne [53] auch dann fort, wenn eine Methineinheit durch ein Heteroatom ersetzt wird. Das paßt mit den beobachteten ^{31}P - und ^{13}C -NMR-Spektren zusammen:

In den Verbindungen mit $n = 0$ und 2, in denen der Phosphor die erste bzw. dritte Methineinheit, also diejenige mit positiver π -Ladung ersetzt, erscheint das ^{31}P -NMR-Signal im für den Phosphoniumphosphor typischen Tieffeldbereich. Die Verbindungen mit $n = 1$, die durch den Ersatz der zweiten Methineinheit mit negativer π -Ladung durch Phosphor entstehen, besitzen ^{31}P -NMR-Signale im Hochfeldbereich.

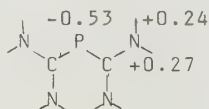
Entsprechend der beschriebenen Alternanz innerhalb einer Methincyaninkette ändert sich auch $\delta^{13}\text{C}$: Wenn der Phosphor Tieffeldverschiebung besitzt, so liegt der ihm benachbarte Kohlenstoff relativ weit im Hochfeld. Weist der Phosphor dagegen Hochfeldverschiebung auf, findet man das Signal des Nachbarkohlenstoffs im Tieffeldbereich (Tabelle 14, siehe auch Tabelle 5).

Tabelle 14: ^{13}C - bzw. ^{31}P -NMR-Verschiebung der Glieder in Methincyaninketten mit Kettenlänge $n = 0, 1, 2$ und mit CH oder P als Zentralatom.



a) [108]; b) [23,24]; c) [51]; d) [25].

Die oben beschriebene Alternanz mit entsprechender negativer π -Ladung am Phosphor konnte durch STO-3G-Rechnungen [52] bestätigt werden.



berechnete π -Ladungsdichten

Die theoretisch vorausgesagten und im ^{31}P -NMR-Spektrum sichtbaren Unterschiede zeigen sich auch im chemischen Verhalten. Verbindungen mit $n = 0, 2$ (Phosphenium-Phosphor) sind sehr empfindliche Verbindungen, die schon mit schwachen Nucleophilen reagieren [24,59], während es sich bei den Verbindungen mit $n = 1$ (und phosphidischem Phosphor) um stabile Verbindungen handelt, die sich mit Nucleophilen (Kap. 3.5.) nur langsam umsetzen [5,60].

Des weiteren können die 2-Phosphaallylsalze in einen weiteren Zusammenhang mit Methincyaninen L-E-L^+ ($\text{L} = \text{R}'\text{R}''\text{NCR}$) mit $n = 1$ gestellt werden, deren zentrale Methineinheit durch Heteroatome ersetzt ist. Bekannt sind bisher mit $\text{E} = \text{CH}$ die Allylsalze [3,61,58,96], mit $\text{E} = \text{N}$ die 2-Azaallylsalze [32,72] und mit $\text{E} = \text{As}$ die 2-Arsaallylsalze [63].

Ein durchgehender Vergleich war im Fall von $\text{L} = \text{Me}_2\text{NCH}$ möglich. Der direkt an E gebundene Kohlenstoff erfährt im ^{13}C -NMR-Spektrum eine Tieffeldverschiebung in der Reihenfolge $\text{CH}, \text{N}, \text{P}, \text{As}$; wobei zwischen N und P ein größerer Abstand besteht (Tabelle 8). Das kann man versuchsweise so verstehen, daß in der Verbindung mit $\text{E} = \text{CH}$ die Polymethinalternanz der π -Ladungsdichte weniger stark ausgeprägt ist als bei den Verbindungen mit $\text{E} = \text{P}$ oder As . Auf eine solche Tendenz weisen auch Berechnungen der π -Ladungsdichten an den Verbindungen mit $\text{L} = (\text{Me}_2\text{N})_2\text{C}$ hin.

Die ^{13}C -NMR-Signale der NMethylgruppen folgen der oben beschriebenen Tendenz, jedoch wesentlich weniger ausgeprägt (Tabelle 8).

Durch ihre gleichartige Position in der Methinkette lassen sich,

wie schon in Abschnitt 1.3.1. erwähnt, die ^{31}P -NMR-Verschiebung des Phosphors im 2-Phosphaallylkation und die ^{13}C -NMR-Verschiebung des mittleren Kohlenstoffs in Allylkationen miteinander vergleichen. Trägt man in einem Diagramm die ^{31}P -NMR-Verschiebung gegen die ^{13}C -NMR-Verschiebung auf, so ergibt sich annähernd eine Gerade.

Diese Beziehung läßt sich verallgemeinern und auf eine Reihe von Verbindungen der allgemeinen Formel



anwenden, in denen der Phosphor zweifach und der Kohlenstoff dreifach koordiniert, also E sp^2 -hybridisiert ist.

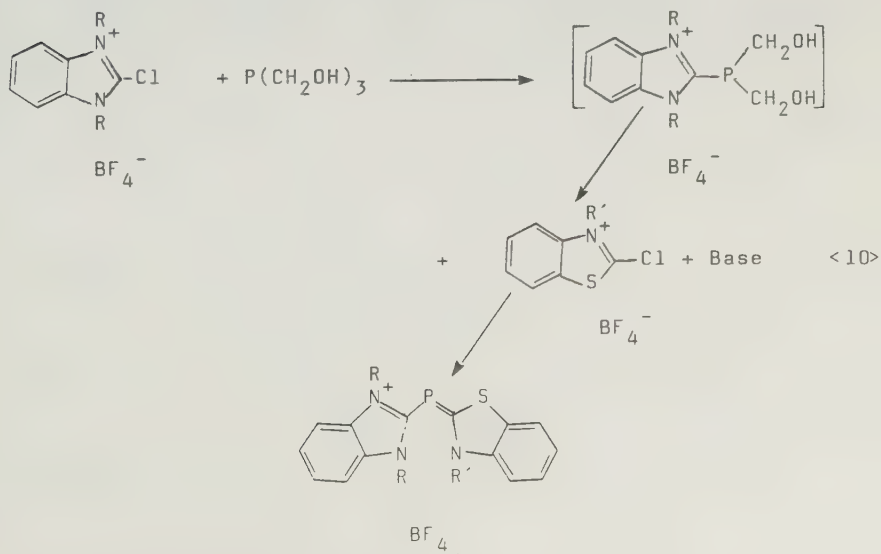
Die so erhaltene Gerade ist in Abbildung 2 zu sehen.

2. Unsymmetrische 2-Phosphaallylsalze

Unsymmetrisch substituierte 2-Phosphaallylsalze sind als Ausgangsverbindungen für die Synthese von in 3- und 5-Position verschiedenen substituierten 1H-1,2,4-Diazaphospholen von Interesse. Mit ihrer Hilfe ließen sich isomere 1H-1,2,4-Diazaphosphole darstellen (vgl. Kap. 4.).

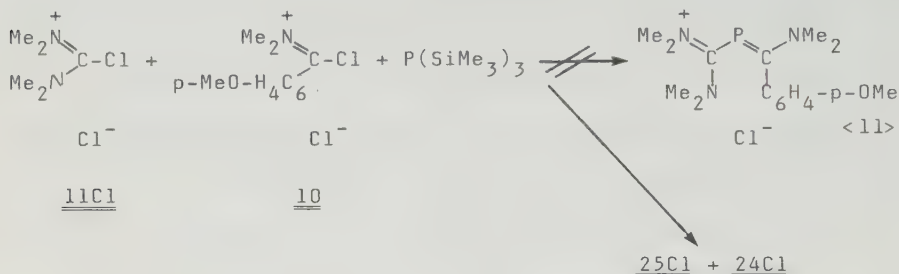
Unsymmetrische 2-Phosphaallylsalze sollten sich darstellen lassen, wenn sich bei der 2:1-Umsetzung der Kohlenstoff- und Phosphorkomponente eine 1:1-Zwischenstufe fassen läßt.

Die ersten unsymmetrisch substituierten Phosphaallylsalze, z. B. das Phosphamethincyanin 22, synthetisierte Dimroth 1973 [5] durch aufeinanderfolgende Zugabe zweier verschiedener quartärer Salze heterocyclischer Basen zu Tris(hydroxymethylen)phosphan (Gleichung <10>).



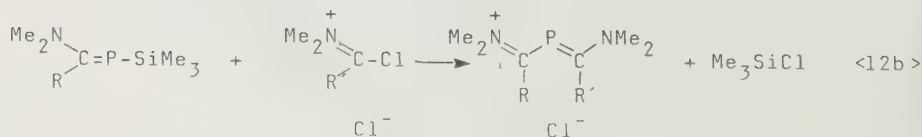
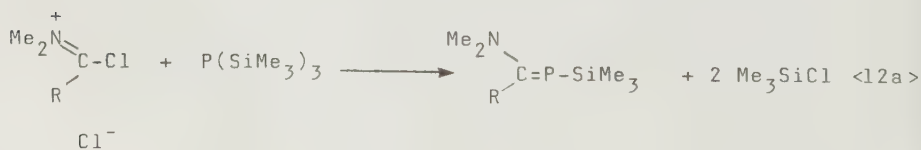
Die Zwischenstufe war dabei isolierbar.

Um die Bildungstendenz unsymmetrischer 2-Phosphaallylsalze zu erkunden, wurden in Versuch 11 zwei verschiedene Chlormethyleniminiumchloride ähnlicher Reaktivität 10 und 11Cl mit Tris(trimethylsilyl)phosphan im Verhältnis 1:1:1 umgesetzt.

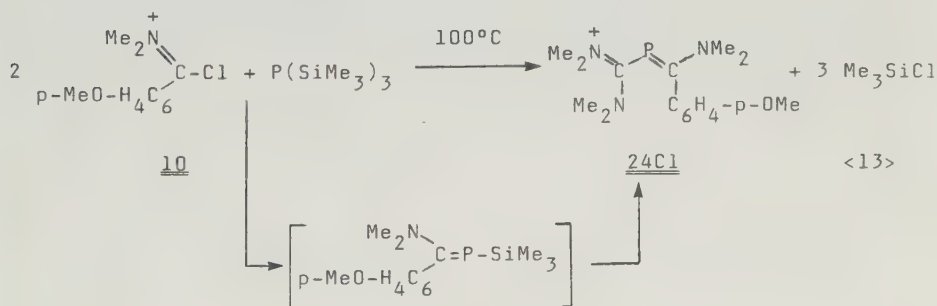


Es wurden jedoch nur die symmetrischen 2-Phosphaallylsalze 24Cl und 25Cl erhalten.

Zur gezielten Synthese wurde versucht, die Umsetzung von Chlormethyleniminiumchlorid und Tris(trimethylsilyl)phosphan auf der Stufe eines Phosphaalkens zu halten, um dann durch Zugabe eines anderen Chlormethyleniminiumchlorids zu einem unsymmetrischen 2-Phosphaallylsalz zu gelangen (Gleichung <12>).



Bei der 1:1-Umsetzung der Chlormethyleniminiumchloride 11Cl bzw. 12 mit Tris(trimethylsilyl)phosphan in Acetonitril gelang es nicht, die Phosphaalkenzwischenstufe zu fassen. Als Produkt wurde nur das symmetrische 2-Phosphaallylsalz neben nicht umgesetztem Tris(trimethylsilyl)phosphan gefunden (Versuche 12 und 13). Selbst die Reaktionsdurchführung bei -78°C in Methylenchlorid brachte kein anderes Ergebnis (Versuche 14, 15, 16). Dieses Ergebnis läßt sich so verstehen, daß das gewünschte Phosphaalken zwar gebildet wird, aber schneller mit dem Chlormethyleniminiumchlorid weiterreagiert als Tris(trimethylsilyl)phosphan. Aufgrund der Vermutung, daß dabei das gebildete Trimethylchlorsilan beschleunigend wirken könnte, wurde die Umsetzung mit 10 zur Entfernung des Trimethylchlorsilans bei 100°C in Toluol durchgeführt (Versuch 17). Die Endprodukte waren 2-Phosphaallylsalz 24Cl und Tris(trimethylsilyl)phosphan.



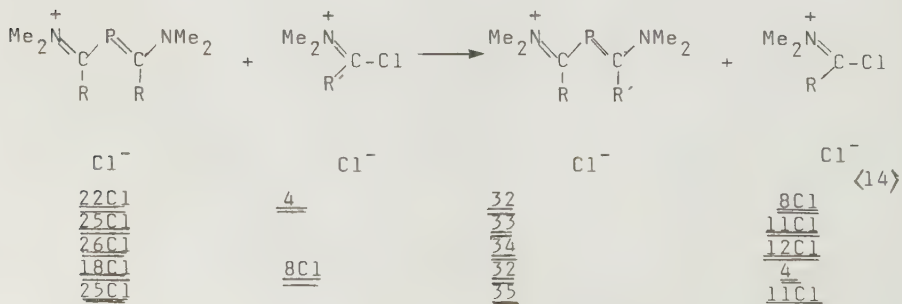
Im Gegensatz dazu läßt sich bei der in Kap. 1 erwähnten Reaktion [15] von Tetramethylfluorformamidiniumfluorid 11F mit Tris(trimethylsilyl)phosphan im Verhältnis 1:1 das Phosphaalken isolieren. Es wurde jedoch nicht zur Darstellung unsymmetrischer 2-Phosphaallylsalze genutzt.

Bei Markovskii konnte die Synthese des Phosphaalkens wahrscheinlich aus zwei Gründen gelingen: zum einen ist das Fluorid im (kovalenten) Tetramethylfluorformamidiniumfluorid 11F wesentlich fester gebunden [87] als das Chlorid in 11Cl, zum anderen ist das bei seiner Reaktion entstehende Trimethylfluorsilan reaktions-träger [86] als Trimethylchlorsilan. Dieses entfernt sich zudem aufgrund seines niedrigen Siedepunktes (16°C; [86]) sofort nach seiner Bildung aus der Reaktionslösung.

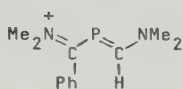
Ein unsymmetrisches 2-Phosphaallylsalz könnte sich beim Austausch von Carbeniorensten zwischen zwei symmetrischen 2-Phosphaallylsalzen bilden.

Das Experiment zeigt jedoch, daß die symmetrischen 2-Phosphaallylsalze 25Cl und 2BF₄ in Acetonitril ihre Carbonylreste nicht austauschen (Versuch 18).

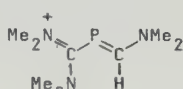
Die Acylierung (vgl. Kap. 3.2.) eines symmetrischen 2-Phosphaallylsalzes durch ein Chlormethyleniminiumchlorid und anschließende Entacylierung könnte zum Austausch eines Carbeniorenstes führen und so ein unsymmetrisches 2-Phosphaallylsalz erzeugen.



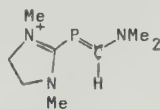
Tatsächlich konnten durch Umsetzungen einiger 2-Phosphaallylchloride mit Methylen- und Benzyliden-dimethyliminiumchlorid 4 und 8Cl die unsymmetrischen 2-Phosphaallylsalze 32 (Versuch 21, 23), 33 (Versuch 19), 34 (Versuch 20) und 35 (Versuch 24) ^{31}P -NMR-spektroskopisch nachgewiesen werden (Tabelle 15). Allerdings läuft die Reaktion auch dann nur unvollständig nach Gleichung <14> ab; z. T. entstehen Niederschläge, meist wird die Bildung von Phosphortrichlorid und daneben weiterer nicht identifizierbarer Phosphorverbindungen beobachtet.



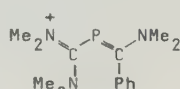
32



33



34



35

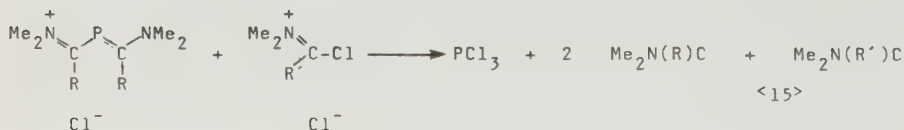
Das ^{31}P -NMR-Signal eines unsymmetrischen Phosphaallylsalzes ist in der Mitte der Signale der beiden zugehörigen symmetrischen Phosphaallylsalze zu erwarten. Die tatsächlich gefundenen Signale liegen, bis auf einen Fall, etwas vom errechneten Wert nach Hochfeld verschoben.

Tabelle 15: Berechnete und beobachtete* $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Ver-
schiebungen der unsymmetrischen Phosphaallylsalze 32 -
35.

Reaktions- partner	unsymmetr. 2-Phospha- allylsalze	beobachtet	Mittelwert der symmetr. 2-Phospha- allylsalze
<u>22Cl</u> + <u>4</u>	<u>32</u>	56.0	76.5
<u>25Cl</u> + <u>4</u>	<u>33</u>	-6.2	9.5
<u>26Cl</u> + <u>4</u>	<u>34</u>	-37.8	-26.0
<u>18Cl</u> + <u>8Cl</u>	<u>32</u>	56.0	76.5
<u>25Cl</u> + <u>8Cl</u>	<u>35</u>	48.8	45.0

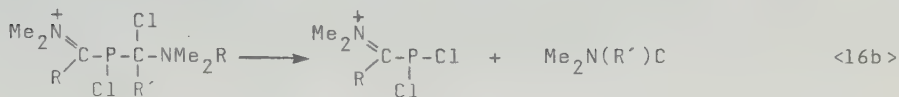
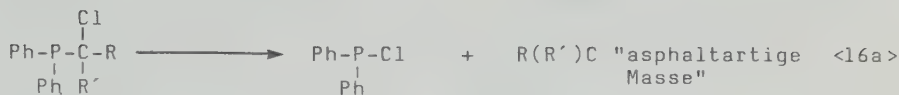
* in MeCN

Die Bildung von PCl_3 läßt sich nach Gleichung <15> beschreiben.



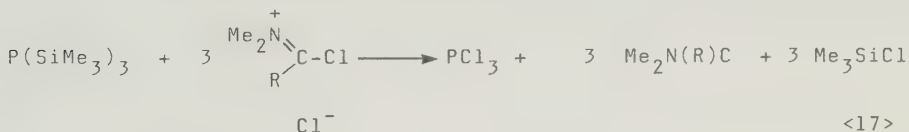
Es sollte dabei als Zwischenstufe ein Carbeniodichlorphosphan auftreten. Dieses könnte auf dem (angenommenen) Bildungsweg von Diphenylchlorphosphan aus α -(Chloralkyl)diphenylphosphan 88 entstehen (Gleichung <16a>). Ein intensitätsschwaches Signal bei $\delta^{31}\text{P} = 134$, das in der Umsetzung von 25Cl oder 18Cl mit 8Cl auftritt (Versuch 24 und 23), könnte einer solchen Zwischenstufe angehören (Gleichung <16b>). Mit Phenyl- statt mit Chlorresten

versehen, ist eine solche Verbindung stabil [107].



Gleichung <15> setzt die Gleichungen <12a> und <12b> fort, welche die Bildungsstufen der 2-Phosphaallylchloride wiedergeben. In Kapitel 1 wurde bereits darauf hingewiesen, daß sie in gewissem Sinn eine Oxidation des Phosphors und eine Reduktion des Kohlenstoffs beinhalten. <12a> + <12b> + <15> = <17> beschreiben zusammengenommen die Oxidation von Tris(trimethylsilyl)phosphan über sechs Oxidationsstufen zu PCl_3 durch drei Mol Methyleniminiumchlorid, das dabei zur Carbenstufe reduziert werden muß.

<12a> + <12b> + <15>:



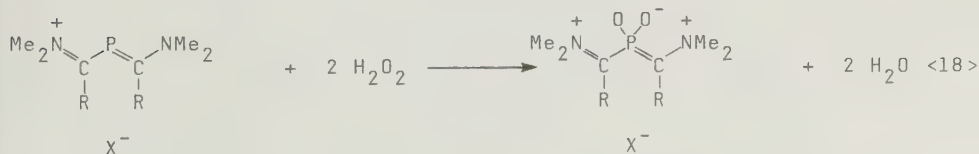
Die Umsetzungen nach Gleichung <14> laufen mit 4 (r = H) deutlich rascher ab als mit 8Cl (R = Ph). Bei den Umsetzungen von 22 (R = Ph) mit 4 wird neben dem einfachen auch der doppelte Austausch zu 18 beobachtet, bei der Umsetzung von 20 (R = tBu) nur dieser (Versuch 22). Angesichts der uneinheitlichen Reaktion lassen die Ergebnisse keine klaren Schlüsse über die Gleichgewichte zwischen symmetrischen und unsymmetrischen 2-Phosphaallylsalzen zu.

3. Reaktionen der 2-Phosphaallylsalze

In den 2-Phosphaallylsalzen sollte der Phosphor, wie es von Phosphanen her bekannt ist, biphilen Charakter zeigen. Ob dem elektrophilen oder dem nukleophilen Charakter mehr Gewicht zukommt, könnte durch den Substituenten im 2-Phosphaallylsalz beeinflußt werden.

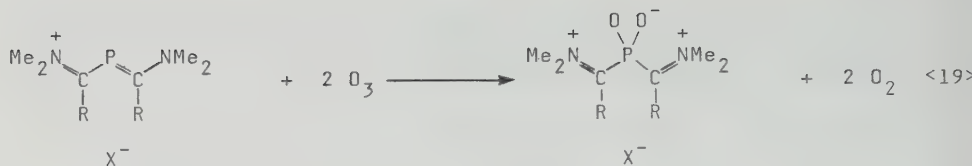
3.1. Oxidation von 2-Phosphaallylsalzen

2-Phosphaallylsalze sind wenig oxidationsempfindlich. Von molekularem Sauerstoff werden sie nicht oder nur sehr langsam angegriffen; sie sind daher bequem an Luft handhabbar. Von Wasserstoffperoxid werden sie in exothermer Reaktion aufoxidiert (Versuch 25), ebenso wie durch Ozon (Versuche 26, 27). Die Reaktion kann nicht beim Monoxid gestoppt werden. Es entsteht nur das farblose Dioxid (Gleichung <18> und <19>). Weiteroxidation des 2-Phosphaallylsalzes zu Phosphorsäure und Säureamid oder Tetramethylharnstoff, wie von Dimroth am Phosphamethincyanin[3] bei Umsetzung mit alkalischer Wasserstoffperoxidlösung durchgeführt [5], wird nicht beobachtet.



18, 19, 22, 25 - 28

38 - 44



18Cl

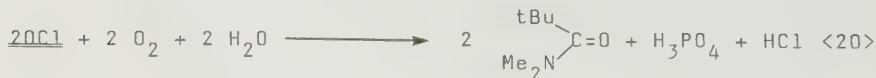
38

25Cl

41

Mit Dimethylsulfoxid liefert 25Cl nach einem Tag bei Raumtemperatur das Dioxid 41Cl und Nebenprodukt (Versuch 29). 18Cl setzt sich mit d_6 -DMSO erst ab 100°C zu 27 um (Versuch 30). Die Oxidation von 22Cl, 27Cl und 23Cl mit Dimethylsulfoxid führt zu nicht identifizierbaren Produkten.

Läßt man das 2-Phosphaallylchlorid 20Cl längere Zeit offen an Luft stehen, so wird die intensiv rote Verbindung zusehends farblos. Neben einem weißen Festkörper setzt sich eine farblose, ölige Flüssigkeit ab. Das Gemisch hat den typischen Geruch von 2,2-Dimethyl-propansäure-N,N-dimethylamid, ist sauer ($\text{pH} = 1$) und gibt ein ^{31}P -NMR-Signal bei $\delta = 0.4$, was auf Phosphorsäure hinweist (Versuch 28). Die Reaktion könnte folgendermaßen ablaufen:



Eine vergleichbare Oxidation hat Dimroth am Bis(benzthiazol)-phosphamethincyanin 3 [5] mit alkalischer Wasserstoffperoxidlösung beobachtet.

Die ^{31}P -NMR-Signale der oxidierten Verbindungen liegen um $\delta = 0$ (siehe Tabelle 16). Sie sind, im Gegensatz zu den ^{31}P -NMR-Sig-

nen der 2-Phosphaallylsalze, fast völlig unabhängig von den Kohlenstoffsubstituenten.

Tabelle 16: ^{31}P -NMR-Daten der Dioxide 38 - 44.

Oxid	R	Lösungsmittel	$\delta^{31}\text{P}$
<u>38</u>	H	D_2O	10.0
<u>39</u>	cHex	H_2O	6.0
<u>40</u>	Ph	EtOH	4.9
<u>41C1</u>	NMe_2	D_2O	-3.1
		Aceton	-4.8
<u>41C10</u> ₄	NMe_2	MeCN	-5.3
<u>42</u>	$(\text{CH}_2\text{NMe})_2\text{C}^*$	D_2O	-8.0
<u>43</u>	1,2- $\text{C}_6\text{H}_4/2$	CD_3CN	-3.1

* statt $\text{Me}_2\text{N(R)C}$

Mit Schwefel reagieren die 2-Phosphaallylsalze 25C1, 26C1, 22C1 und 18C1 auch bei Erwärmen nur sehr langsam, wobei sich nicht identifizierbare Produkte ausbilden.

3.1.1. Darstellung von 41

Bei der 1:2-Umsetzung von 25C1 mit wäßriger 30%iger Wasserstoffperoxidlösung in Ethanol entsteht das Dioxid 41C1 (Versuch 31, Gleichung <18>).

41 läßt sich auch leicht aus 25C10₄ durch Erhitzen auf 60°C in Aceton herstellen, wobei das Perchlorat-Gegenion als Oxidationsmittel wirkt (Versuch 32, Gleichung <21>).



3.1.2. Röntgenstrukturuntersuchung von 41C10₄ [109]

41C10₄ kristallisiert aus Aceton in farblosen monoklinen Kristallen in der Raumgruppe P2/c, a = 1041.9(2), b = 695.8(2), c = 1195.9(2) pm, β = 105.24(2)°, Z = 2. Mit einem Enraf-Nonius CAD4 Diffraktometer (Mo_{Kα}-Strahlung, Graphit-Monochromator) wurden im Bereich 2° ≤ 2θ ≤ 50° 1179 unabhängige Reflexe mit I ≥ 2σ vermessen. Die Struktur wurde zu R = 0.064 und R_w = 0.094 verfeinert. Abbildung 7 zeigt 41C10₄ im Kristall. Das Dioxid 41 besitzt C₂-Symmetrie. Der Phosphor ist von seinen Resten nahezu tetraedrisch umgeben. Der CPC-Winkel bleibt beim Übergang vom Phosphaallylkation 25 zum Dioxid erhalten (Tabelle 17). Die Länge der PC-Bindung erhöht sich von 179.6 pm auf 188.7 pm, den Wert einer langen PC-Einfachbindung. Die CN-Bindung verkürzt sich dagegen nur unwesentlich.

In 25, das ein konjugiertes Allylsystem darstellt, bewirkt die Raumerfüllung der beiden einander zugewandten Dimethylamino-gruppen, daß die inneren PCN-Winkel erheblich größer sind als die äußeren. In 41 ist die Konjugation über den Phosphor erloschen, die Amidiniogruppen müssen sich also nicht koplanar einstellen,

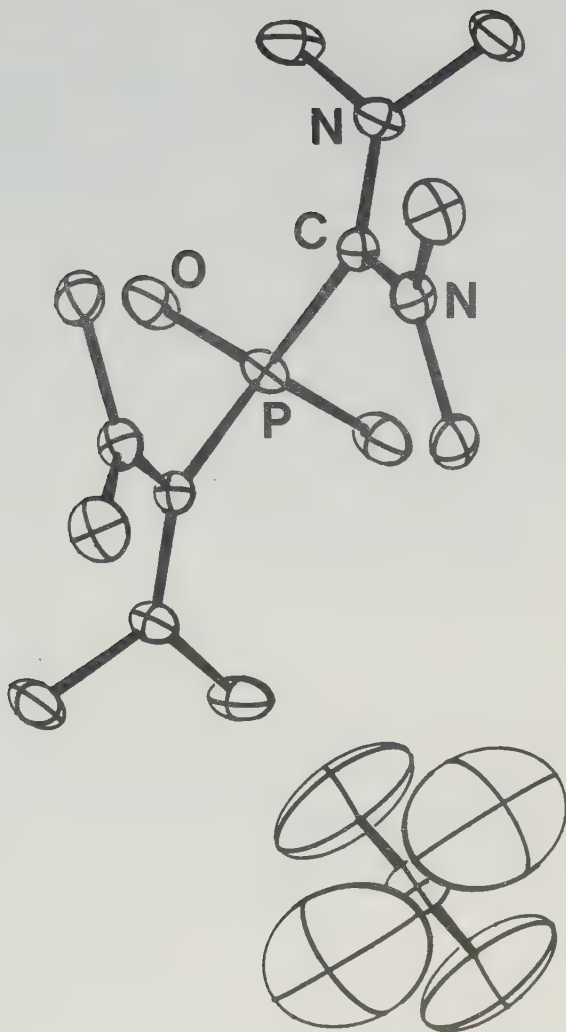


Abbildung 7: ORTEP-Zeichnung der Struktur von 41C10₄. Die Schwingungsellipsoide entsprechen 30% Wahrscheinlichkeit. Die Wasserstoffatome sind der Übersichtlichkeit halber weggelassen. Bindungslängen und -winkel (gegebenenfalls Mittelwerte: PO 147.8(3), PC 188.7(4), CN 133.5(5) pm; OPO 122.5(3)°, OPC 102.5(3)°, CPC 103.8(3)°, PCN 119.6(3)°, NCN 120.6(4)°.

sondern können sich ausweichen; die beiden PCN-Winkel unterscheiden sich dementsprechend nicht. Zwischen den PO_2^- - und den CN_2^+ -Gruppen bestehen keine Kontakte; die Amidinio-Kohlenstoffe sind von ihren Resten planar umgeben.

Tabelle 17: Vergleich der CPC-Bindungswinkel sowie der CP- und CN-Bindungslängen von 41ClO_4 , 25ClO_4 und 54.

Verbindung	CPC	P-C (pm)	C-N (pm)
<u>25ClO_4</u>	103.6	179.6	134.3
<u>41ClO_4</u>	103.8	188.7	133.5
<u>54</u>	107.1	186.2	131.5

Die PO-Bindung ist im Vergleich zu der anderer Phosphinate mit 147.8 pm sehr kurz [89] und entspricht in etwa der Länge einer PO-Bindung in der Diphenylphosphinsäure. Hier sind die P=O- und die P-OH-Bindung infolge symmetrischer Wasserstoffbrückenbindung gleich lang (149.7 pm) ([90]; siehe Tabelle 18).

Verbindung 41 kann als Phosphinat mit zwei kationischen Resten angesehen werden. Seine Strukturdaten werden in Tabelle 18 mit denen anderer Phosphinate verglichen.

Tabelle 18: Vergleich ausgewählter Bindungswinkel und -längen von 41 mit denen anderer Phosphinate

	Bindungswinkel (°)		Bindungslängen (pm)		Lit.
	R-P-R	O-P-O	P-R	P-O	
<u>41</u> ClO_4	103.8	122.5	186.2	147.8	
$[\text{Ph}_2\text{PO}_2]\text{H}$	107.7	116.6	178.61	150.6*	[90]
	105.4	115.6	180	151	[91]
$[\text{H}_2\text{PO}_2]_2\text{Ca}$	105	117		151	[92]
$[\text{H}_2\text{PO}_2]_3\text{CaNa}$		118.6		148.6	[89]
$[\text{H}_2\text{PO}_2]\text{NH}_4$	92	120		151	[93]

* gemittelter Wert

3.1.3. NMR-Spektren

Die NMR-Daten von 41 sind in Tabelle 19 zusammengefaßt und jenen von 25C1 und 42 gegenübergestellt.

Das ^{31}P -NMR-Signal von 41 liegt mit -3.1 bei höherem Feld als das vergleichbarer Phosphinsäuren mit Alkyl- oder Phenylresten.

Im ^1H -NMR-Spektrum rückt das Signal der N-Methyl-Gruppe gegenüber 25 etwas Richtung Tieffeld. Es zeigt keine Kopplung mit dem Phosphor mehr, da das für die Fernkopplung wichtige konjugierte System unterbrochen ist.

Tabelle 19: Vergleich der ^{31}P -, ^1H - und ^{13}C -NMR-Daten von 25, 41 und 54 (in MeCN).

Kern	Zuordnung	<u>25</u>	<u>41</u>	<u>54</u>
$\delta^{31}\text{P}$		-22	-5.3	-17.4
$\delta^1\text{H}$	NMe	3.24 (d)	3.34 (s)	3.31 (s)
	$^4\text{J}_{\text{PH}}$	1.0	-	-
	FMe	-	-	2.24
				d, 4.2
$\delta^{13}\text{C}$	P-C	194.8 (d)	168.6 (d)	176.7 (d)
	$^1\text{J}_{\text{PC}}$	79.4	138.5	31.1
	NMe	43.9	42.9	45.7
	$^3\text{J}_{\text{PC}}$	4.9	22	5.5

Auch im ^{13}C -NMR-Spektrum ist daher die Kopplung der N-Methyl-Gruppe mit dem Phosphor auf die Hälfte abgesunken.

Das ^{13}C -NMR-Signal des dem Phosphor direkt benachbarten Kohlenstoffs erfährt gegenüber jenem im 2-Phosphaallylsalz einen beträchtlichen Hochfeldshift. Es befindet sich mit $\delta = 168.6$ im Bereich donorsubstituierter Carbokationen [28]

mit kleiner positiver Partialladung und besitzt damit eine ähnliche Verschiebung wie im Dicarbeniophosphan 54, in dem auch je eine positive Ladung mit zwei Aminogruppen stabilisiert wird. Die Kopplung zum Phosphor verdoppelt sich dabei nahezu und liegt damit in der Größenordnung von Kohlenstoff-Phosphor-Kopplungen über eine Einfachbindung in Phosphinaten [28].

3.1.4. UV-Spektrum

Die längstwellige Absorption in 41 ist gegenüber 25 um ca. 100 nm zu kürzeren Wellen verschoben. Hier zeigt sich die Unterbrechung des konjugierten Systems aus 25. Die Absorption liegt damit im Bereich des Dicarbeniophosphans 54, das ebenfalls zwei völlig voneinander unabhängige konjugierte Systeme besitzt.

Tabelle 20: Vergleich der UV-Daten von 25Cl, 41Cl und 54 (in H_2O).

Verbindung	λ_{max} (nm)	$\log \epsilon$
<u>25Cl</u>	379	4.10
<u>41Cl</u>	278	4.00
<u>54</u>	285	3.70

3.2. Protonierung von 2-Phosphaallylsalzen

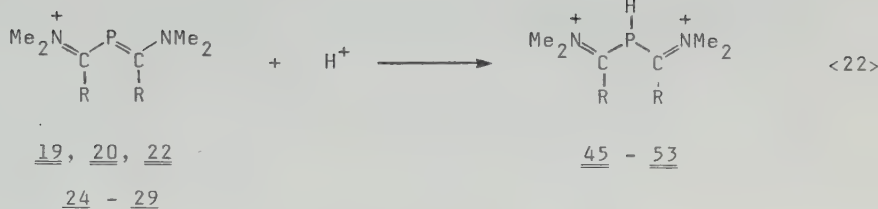
Wie in Kapitel 1.7. dargelegt, kann man für den Phosphor im 2-Phosphaallylsalz hohe Elektronendichte erwarten. Damit könnten 2-Phosphaallylkationen, ähnlich wie Allyl- [96,110,32] und 2-Azaallylkationen [32,111], trotz positiver Gesamtladung in 2-Stellung elektrophil angreifbar sein.

2-Phosphaallylsalze erweisen sich in der Tat als, wenn auch sehr schwache, Brönsted-Basen. In Eisessig lösen sich die 2-Phosphaallylsalze zwar unverändert; versetzt man sie jedoch in einem inerten Lösungsmittel mit Chlorwasserstoff oder Tetrafluoroborsäure (Versuche 33, 34) oder, ohne Lösungsmittel, mit Schwefelsäure oder Fluorsulfonsäure (Versuch 35), so verschwindet die typische Farbe des Phosphaallylsalzes unter Erwärmung der Reaktionslösung (Gleichung 22).

Das ^{31}P -NMR-Signal des betreffenden 2-Phosphaallylsalzes erfährt bei der Säurezugabe eine starke Hochfeldverschiebung. Zudem spaltet es im ^1H -gekoppelten ^{31}P -NMR-Spektrum zu einem Dublett mit großer $^1J_{\text{PH}}$ -Kopplung auf (263 - 287 Hz).

Wird als Lösungsmittel Ethanol gewählt, so erhält man zwar das gleiche Signal wie in konzentrierter Säure; wegen des raschen Protonenaustausches zwischen dem Lösungsmittel und dem 2-Phosphaallylsalz tritt aber im ^1H -gekoppelten ^{31}P -NMR-Spektrum kein Dublett auf (Versuche 36 - 38).

Bei Zugabe von Wasser kehrt die Farbe des 2-Phosphaallylsalzes wieder zurück. Der Umschlag liegt für 49 bei $\text{pH} = 1$ (Versuch 35).



Im Vergleich zu den 2-Phosphaallylsalzen sind die ^{31}P -NMR-Signale der Dicarbeniophosphansalze hochfeldverschoben. Der Einfluß der Reste auf die Signallage des Phosphors ist zurückgegangen. Dies deutet darauf hin, daß der Phosphor nicht mehr mit diesen in ein konjugiertes System eingebunden ist. In die gleiche Richtung weist das Verschwinden der Farbe bei Aufnahme des Protons, das auf die Unterbrechung des farbgebenden mesomeren Systems hindeutet. Aus dem Auftreten einer großen PH-Kopplung im ^{31}P -NMR-Spektrum geht hervor, daß die Protonierung von 2-Phosphaallylsalzen am Phosphor erfolgt. Die hier bei den Dicarbeniophosphansalzen gemessenen PH-Kopplungen sind die größten jemals für Phosphane beobachteten Kopplungen. Da in Phosphanen die $^1J_{\text{PH}}$ -Kopplung allgemein mit steigendem Akzeptor-Charakter der Reste wächst (Tabelle 21), belegen die hier beobachteten den großen Akzeptor-Charakter der Carbenioreste.

Die reversible Protonierung der 2-Phosphaallylsalze führt demnach zu Verbindungen, die als Phosphane mit zwei kationischen Resten angesehen werden können.

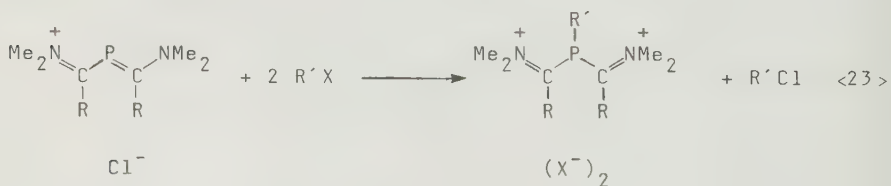
Die Protonierung des zentralen Kettengliedes gelingt ebenfalls bei 2-Phosphatrimethincyaninen [4] sowie bei Trimethin- und 2-Azatri-methincyaninen [4,32,116,137].

Tabelle 21: Typische $^1J_{\text{PH}}$ -Kopplungen in Verbindungen R_2PH

R	$^1J_{\text{PH}}$ (Hz)	Lit.
Alkyl	146 - 196	127
Aryl	212 - 219	127
PR_3^+	203 - 241	20, 124
C(O)R	202 - 257	112, 113, 115
$\text{CR}(\text{NR}_2)^+$	265 - 287	

3.3. Alkylierung von 2-Phosphaallylsalzen

Mit zwei Äquivalenten Methyljodid lassen sich die tetraaminosubstituierten 2-Phosphaallylchloride 25Cl und 26Cl innerhalb von 2 Tagen bei Raumtemperatur zu 54 und 55 methylieren (Versuche 39 und 40, Gleichung <23>).



25Cl: $\text{R} = \text{NMe}_2$

54: $\text{R}' = \text{Me}$, $\text{X} = \text{I}$

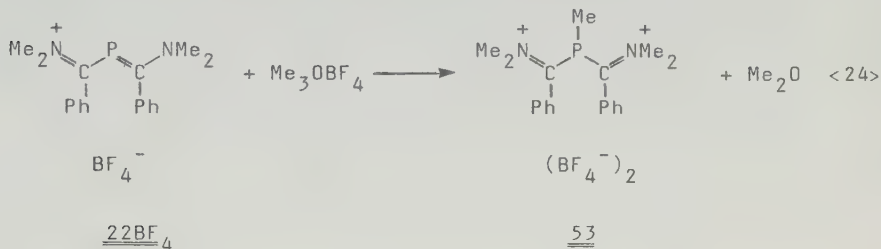
55: $\text{R}' = \text{Bz}$, $\text{X} = \text{Br}$

26Cl*

56: $\text{R}' = \text{Me}$, $\text{X} = \text{I}$

* $(\text{CHNMe}_2)_2\text{C}$ statt $\text{Ne}_2\text{N(R)C}$

25Cl führt mit Benzylbromid zum benzylierten Produkt 56 (Versuch 41). Bei allen anderen Phosphaallylsalzen bleiben die Umsetzungen mit Methyljodid sowie anderen Alkylierungsmitteln wie Dimethylsulfat oder p-Toluolsulfonsäure-methylester erfolglos. Selbst mit Trimethyloxoniumtetrafluoroborat gelingt nur noch bei einem weiteren 2-Phosphaallylsalz, nämlich 22BF₄, die Methylierung (Versuch 42, Gleichung <24>) zu 53.



3.3.1. NMR-Spektren der Dicarbeniophosphane

Die ³¹P-NMR-Daten sind Tabelle 22 zu entnehmen.

Die Alkylierung von 25Cl und 26Cl zu führt zu einer Tieffeldverschiebung des ³¹P-NMR-Signals, die von 22BF₄ zu einer Hochfeldverschiebung. Die Signale der alkylierten Verbindungen 53 - 56 nähern sich also einander. Dies bedeutet, daß der Einfluß der Substituenten auf die ³¹P-Signallage abgenommen hat. Gegenüber den protonierten Verbindungen liegen die ³¹P-NMR-Verschiebungen von 53 - 56 im Tieffeld. Ähnliches kann für den PH/PAalkyl-Vergleich bei Triphosphandium-Ionen [20] und bei Alkyl- oder Arylphosphanen [126] beobachtet werden. Einige Beispiele sind in Tabelle 22 gegenübergestellt.

Tabelle 22: Vergleich der ^{31}P -NMR-Daten von $\text{L}_2\text{PH}^{2+} (\text{X}^-)_2$ mit $\text{L}_2\text{PMe}^{2+} (\text{X}^-)_2$ (Kopplungen J in Hz).

Verbindung	L	X	$\delta^{31}\text{P}$	$^1\text{J}_{\text{PH}}$	Verbindung	X	$\delta^{31}\text{P}$	$^2\text{J}_{\text{PH}}$	Lit.
	Et	-	-57				-34		
	PH	-	-41				-28	5.0 ^g 4.4 ^l	[126] [126, 138, 139]
<u>45^a</u>	$\text{Me}_2\text{N}(\text{cHex})\text{C}$	BF_4	-71.9	281.3					
<u>46^b</u>	$\text{Me}_2\text{N}(\text{tBu})\text{C}$	HSO_4	-50.3	286.6					
<u>47^b</u>	$\text{Me}_2\text{N}(\text{Ph})\text{C}$	HSO_4	-34.3	278.5	<u>53^f</u>	BF_4	4.2	6.7	
<u>48^a</u>	$\text{pMeO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}(\text{Me}_2\text{N})_2$	BF_4	-38.6	271.0					
<u>49^c</u>	$(\text{Me}_2\text{N})_2\text{C}$	HSO_4	-79.8	273.3	<u>54^e</u>	I	-17.4	4.2	
<u>50^b</u>	$(\text{CH}_2\text{NMe})_2\text{C}$	Cl	-78.8		<u>56^f</u>	Br	-13.9	6.5	
<u>50^d</u>		HSO_4	-126.6	262.2	<u>55^e</u>	I	-51.0	6.6	
		FSO_3	-127.1	261.8					

Verbin- dung	L	X	$\delta^{31}\text{P}$	$^1\text{J}_{\text{PH}}$	Verbin- dung	X	$\delta^{31}\text{P}$	$^2\text{J}_{\text{PH}}$	Lit.
51 ^b	$\text{Me}_2\text{N}(\text{MeS})\text{C}$	HSO_4	-57.7	265.8					
52 ^d	$\text{Et}_2\text{N}-\text{C}$ $(\text{C}_6\text{H}_4)/2$	BF_4	-105.4	h					
53 ^d	$\text{MePhN}(\text{Ph})\text{C}$	BF_4	-26.0	h					
g	Ph_3P	AlCl_4	-120	235	i	AlCl_4	-48	ll	[20,124]
g	$(\text{NMe}_2)_3\text{P}$	AlCl_4	-131	241	j	AlCl_4	-30	k	[20,124]

a) in Et_2O ; b) in H_2SO_4 konz.; c) in EtOH ; d) in HFSO_3 konz.; e) in MeCN ; f) in CD_3CN ; g) in CH_2Cl_2 ; h) die PH-Kopplung ist wegen des raschen Protonenaustausches zwischen dem 2-Phosphaallyls und dem Lösungsmittel nicht sichtbar; i) Me_2CH statt Me; j) Et statt Me; k) wird in der Literatur nicht angegeben; l) Reinsubstanz.

Tabelle 23: ^1H -NMR-Daten der Dicarbeniophosphane 53 - 56 (in CD_3CN); Kopplungskonstanten J in Hz.

Kern	Zuordnung	<u>53</u>	<u>54</u>	<u>55</u>	<u>56</u>
^1H	P-CH ₃	1.52	2.24	2.39	4.62
	$^2J_{\text{PH}}$	6.7	4.2	6.6	6.5
	N-CH ₂	4.09	3.31	3.45	3.21
	$^4J_{\text{PH}}$	-	1.7	-	1.8
		3.43			
		2.6			
	-CH ₂ -			4.24	
	Aromaten-H	7.77 - 7.48			7.71 - 7.61
		6.94 - 6.84			7.41 - 7.22
^{13}C	P-C		176.7	166.4	176.2
	$^1J_{\text{PC}}$		31.1	46.2	46.9
	N-CH ₃		45.7	37.1	45.8
	$^4J_{\text{PC}}$		5.5	7.7	5.1
	P-CH ₃		9.5	6.7	34.5
	$^2J_{\text{PC}}$		15.9	15.6	20.5
	CH ₂			53.2	
	C _i				133.8

Die ^1H - und ^{13}C -NMR-Daten sind Tabelle 23 zu entnehmen. Einen Vergleich ausgewählter ^1H - und ^{13}C -NMR-Daten der Dicarbenio-phosphane 53 - 56 mit jenen der zugrundeliegenden 2-Phosphallyl-salze findet man in Tabelle 24.

54, 55 und 56 zeigen im ^1H -NMR-Spektrum nur ein einziges, durch den Phosphor zum Dublett aufgespaltenes Signal für alle NMe_2 -Gruppen. Die hier zum Ausdruck kommende freie Drehbarkeit der NMe_2 -Gruppen bleibt in 54 laut Tieftemperatur- ^1H -NMR-Spektrum bis -50°C erhalten (Versuch 39).

Tabelle 24: Vergleich der ^1H - und ^{13}C -NMR-Daten der alkylierten Verbindungen 53 - 55 mit den Phosphaallyl-salzen 22Cl, 25Cl und 26Cl (in CD_3CN ; Kopplungen J in Hz).

Verbindung	$\delta ^1\text{H}$			$\delta ^{13}\text{C}$		
	NMe	$^4\text{J}_{\text{PH}}$	CP	$^1\text{J}_{\text{PC}}$	NMe	$^3\text{J}_{\text{PC}}$
<u>22Cl</u>	3.66	2.7				
	2.99	3.2				
<u>53</u>	4.09	-				
	3.43	2.6				
<u>25Cl</u>	3.24 ^a	1.0	194.8 ^a	79.4	43.9	4.9
<u>54</u>	3.31	1.7	176.7	31.1	45.7	5.5
<u>56</u>	3.21	1.8	176.2	46.9	45.8	5.1
<u>26Cl</u>	3.02 ^a	-	183.4	79.1	36.3	9.1
<u>55</u>	3.45	-	166.4	46.2	37.1	7.7

a) in CDCl_3

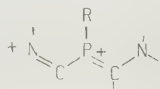
Der dem Phosphor benachbarte Kohlenstoff erleidet im Vergleich zum 2-Phosphaallylkation im ^{13}C -NMR-Spektrum einen Hochfeldshift um ca. 30 und liegt nun im Bereich von Carbokationen mit starken Donorsubstituenten [28]. Die $^1\text{J}_{\text{PC}}$ -Kopplung sinkt auf die Hälfte ihres Werts im 2-Phosphaallylkation. Das kann auf die Abnahme des Doppelbindungscharakters der PC-Bindung und auf die Koordinationsänderung des Phosphors zurückzuführen sein [126]. Die ^{13}C -Signale der NMe_2 -Gruppen liegen fast unverändert gegenüber denen im entsprechenden 2-Phosphaallylkation.

3.3.2. UV-Spektrum von 54

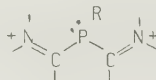
Die längstwellige Absorption in 54 ist gegenüber derjenigen in 25C1 um 100 nm hypsochrom verschoben (siehe Tabelle 20). Die Unterbrechung des konjugierten Systems eines Methincyanins durch Protonierung der mittleren Methineinheit wurde auch von Scheibe [137] beobachtet.

3.3.3. Struktur der Dicarbeniophosphansalze

Die für die einfach geladenen Kationen (Kap. 1.5.) sind auch für die zweifach geladenen zwei Strukturalternativen denkbar, nämlich mit planarer oder pyramidalen Umgebung des Phosphors, gekennzeichnet durch die Valenzstrichformeln A bzw. B.



A



B

Sie leiten sich vom 2-Phosphaallylkation formal dadurch ab, daß im einen Fall das freie Elektronenpaar, im anderen Fall das π -Elektronenpaar in die Bindung zum Elektrophil eingeht. Bei planarer Phosphor-Koordination sollte Konjugation über das ganze Molekülgerüst möglich sein und damit im UV-Spektrum eine ähnliche Lage des Absorptionssignals liefern wie im korrespondierenden Phosphaallylkation, da die Länge des konjugierten Systems durch die Alkylierung kaum beeinflusst wird.

Bei trigonal-pyramidal koordiniertem Phosphor ist Konjugation über den Phosphor hinweg nicht mehr möglich. Das Dicarbeniophosphan-Ion enthält hier zwei voneinander unabhängige mesomere Systeme und entspricht nunmehr einem Phosphan mit zwei kationischen Resten.

Mit dem niedrigeren Homologen Stickstoff anstelle des Phosphors ist Form A verwirklicht. Biguanid-dichlorid ist laut Röntgenstrukturanalyse [125] nahezu planar und besitzt gegenüber einer Einfachbindung verkürzte CN-Bindungen, die auf eine Verteilung der π -Elektronen über das ganze Molekülgerüst schließen lassen. Aus den ^1H -NMR-Spektren von Nonamethylbiguanid-dichlorid schließt Bauer [111] ebenfalls auf eine planare Anordnung der Reste um den mittleren Stickstoff.

Die von Lochschmidt [20, 124] dargestellten, vergleichbaren Triphosphandium-Ionen besitzen hingegen laut Röntgenstrukturanalyse pyramidale Struktur.

Für das Dicarbeniophosphan-Ion 54 (NH_2 statt NMe_2) sagen STO-3G-Berechnungen von J. Kroner [83] voraus, daß die planare Form A energetisch ≈ 36 kcal/mol über der pyramidalen Form B liegt (vgl.

Tabelle 25).

Zur Klärung der Strukturfrage wurde an 54 eine Röntgenstrukturanalyse vorgenommen.

3.3.4. Röntgenstrukturanalyse von 54

54 kristallisiert aus Acetonitril in fast farblosen, stark lichtbrechenden Kristallen in der Raumgruppe $P2_1/n$ (andere Aufstellung von $P2_1/c$) mit den Daten:

$a = 801.2(2)$, $b = 1216.4(3)$, $c = 1915.7(3)$ pm, $\beta = 92.31(1)^\circ$, $Z = 4$. Mit einem Enraf-Nonius-CAD4-Diffraktometer (MoK_α -Strahlung, Graphit-Monochromator) wurden im Bereich $2^\circ \leq 2\theta \leq 43^\circ$ 1784 unabhängige Reflexe vermessen. Die Struktur wurde zu $R = 0.035$ und $R_w = 0.056$ verfeinert [84]. Weitere Einzelheiten sind im Anhang zu finden.

Die in 25 angenäherte C_2 -Symmetrie geht bei der Methylierung zu 54 verloren (Abbildung 8). Der Phosphor ist in 54 mit einem etwas aufgeweiteten CPC-Winkel ziemlich genau trigonal-pyramidal von seinen Resten umgeben. Die Ebenen der beiden Amidinio-Gruppen sind um 69° gegeneinander verdreht. Die PC-Bindungen haben sich gegenüber jenen in 25C10₄ verlängert und liegen nunmehr mit 186.2 pm im Bereich langer PC-Einfachbindungen. Die Ursache für die Verlängerung dürfte in der Abstoßung der beiden positiv geladenen Carbeniorenste zu suchen sein. Die CN-Bindungen werden deutlich kürzer. Das deutet auf einen höheren Doppelbindungs-Doppelbindungsanteil durch die verstärkte Konjugation im Amidinio-Rest hin.

Tabelle 25: Vergleich der berechneten mit den röntgenographisch gefundenen Strukturdaten von 54, sowie mit den röntgenographisch ermittelten Werten von 25ClO₄, $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{P}][\text{AlCl}_4]$, $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{PH}][(\text{AlCl}_4)_2]$, $[(\text{H}_2\text{N})_2\text{C}_2\text{N}][(\text{SO}_4)]/2$ und $[(\text{H}_2\text{N})_2\text{C}_2\text{NH}][\text{SO}_4]$.

	dCN	dPC	κCPC	Lit.
<u>25ClO₄</u>	134.3	179.6	103.6	
<u>54</u>	131.5	186.2	107.1	
<u>54</u> berechnet ^a	134	189	110.1	
		dPP	κPPP	
$[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{P}][\text{AlCl}_4]$		213.3	102.6	[20,124]
$[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{PH}][(\text{AlCl}_4)_2]$		221.5	106.4	[20,124]
	dCN	dCN	κCNC	
$[(\text{H}_2\text{N})_2\text{C}_2\text{N}][\text{SO}_4]/2$	132.8	134.6 ^b	121.2	[125]
$[(\text{H}_2\text{N})_2\text{C}_2\text{NH}][\text{SO}_4]$	130.7	137.8 ^b	126.2	[125]

a) STO-3G-Rechnung [83], NH_2 statt NMe_2

b) gemittelte Werte

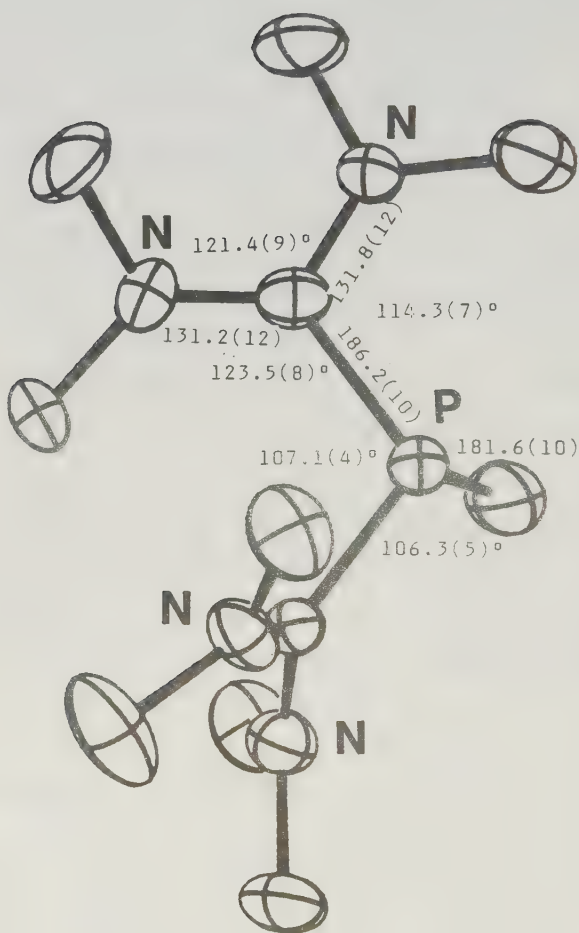


Abbildung 8: ORTEP-Zeichnung von 54I im Kristall. Die Schwingungsellipsoide entsprechen 50% Wahrscheinlichkeit. Der Übersichtlichkeit halber sind die Wasserstoffatome weggelassen. Bindungswinkel (°) und Bindungslängen (pm).

Die nach der STO-3G-Methode berechneten Werte für den CPC-Winkel, die PC- und die CN-Bindungslängen stimmen weitgehend mit den experimentell gefunden überein (Tabelle 25).

Beim Übergang vom Triphosphenium-Ion zum Triphosphandium-Ion [20, 124] sowie vom Biguanidchlorid zum -dichlorid [125] ist analoge Winkelaufweitung am Zentralatom und Verlängerung der Bindung vom Zentralatom zum Nachbaratom zu beobachten.

Ausgewählte Strukturdaten davon sind deshalb zum Vergleich mit in Tabelle 25 aufgenommen.

3.3.5. Einordnung der Dicarbeniophosphan-Ionen

Die Dicarbeniophosphan-Ionen lassen sich in die Klasse der Dicarbenio-Ionen $(R_2C^+)_2E$ einordnen. Diese Klasse ist seit einigen Jahren durch die Arbeiten von Stang und Maas mit $E = O$ [117 - 119, 121], S [120, 121] und Se [120], von Seitz [122] mit $E = S$ und Se und von Yoshida [123] mit $E = S$ bekannt.

$E = NR$ wird durch die Biguanid-disalze vertreten [111, 125]. Die zu 42 analoge Verbindung wurde von Bauer 1968 dargestellt [11]. Die wichtigsten Vertreter sind in Tabelle 26 zusammengestellt.

Solche Salze sind durch die Abstoßung der nahe beieinanderliegenden positiven Ladungen destabilisiert. Ihre Synthese und Isolierung gelingt aber dann, wenn jede Carbokationhälfte Donorreste wie z. B. NR_2 trägt, die die positive Ladung wirksam

Labelle 26: Literaturverzeichnis der wichtigsten Bis(carbenio)-Ionen (R^1R^2C) $_2E^{2+}$.

Zur Ergänzung sind die Diphosphonio-Ionen (R_3P) $_2E^{2+}$ mit in die Tabelle aufgenommen.

$\begin{array}{c} R^1 \\ \\ R^2 \\ \diagup \\ C \\ \\ R^2 \end{array}$ E			$\begin{array}{c} R_2N \\ \\ C \\ \\ R_2N \end{array}$	$\begin{array}{c} R_2N \\ \\ C \\ \\ R_2N \end{array}$	$\begin{array}{c} R_2N \\ \\ C \\ \\ RO \end{array}$	$\begin{array}{c} R_2N \\ \\ C \\ \\ Alkyl \\ Aryl \end{array}$	R_3P^+
CH ₂				[96, 32]	[96]		[140, 1]
NR				[32, 11, 15]			
PR			diese Arbeit	diese Arbeit		diese Arbeit	[20]
				[85]			
O	[117, 118]	[117, 118]	[118]	[118]			[142, 1]
S		[122, 123]	[120]				
Se		[122]	[120]				

delokalisieren.

Diese Einschränkung gilt auch für die hier vorgestellten Dicarbeniophosphan-Ionen. Die Darstellung von P-alkylierten Vertretern gelang nur mit den Phosphaallylkationen 25, 26 und 22. Die Analogie endet bei der Reaktion mit Wasser. Aus der Hydrolyse von Dicarbenioethersalzen erhält man über eine isolierbare Zwischenstufe das Ausgangsketon zurück [118]; $E = PR$ liefert dagegen, wie in Kapitel 3.3.6.1. näher erläutert, zwei Äquivalente Formamidiniumsalz und ein Äquivalent Phosphonsäure.

Außer den Dicarbeniophosphan-Ionen gibt es als weiteres Beispiel sekundärer bzw. tertiärer Phosphane mit zwei positiv geladenen Resten nur noch die Triphosphandium-Ionen $R_3P-PR'-PR_3^{2+}$ [20, 124].

3.3.6. Reaktionen der Dicarbeniophosphansalze

Wie in Kap. 3.3. dargelegt, kann man Dicarbeniophosphansalze als Phosphane mit zwei kationischen Resten betrachten. Als Phosphane sollten von ihnen typische Phosphanreaktionen zu erwarten sein. Eine Einschränkung der Reaktivität ist allerdings durch die beiden kationischen Reste zu erwarten, die die Elektronendichte am Phosphor vermindern und diesen dem nucleophilen Angriff mehr, dem elektrophilen weniger zugänglich machen. Um diese Hypothese zu stützen, wurden die Dicarbeniophosphansalze hinsichtlich einiger typischer Phosphanreaktionen überprüft.

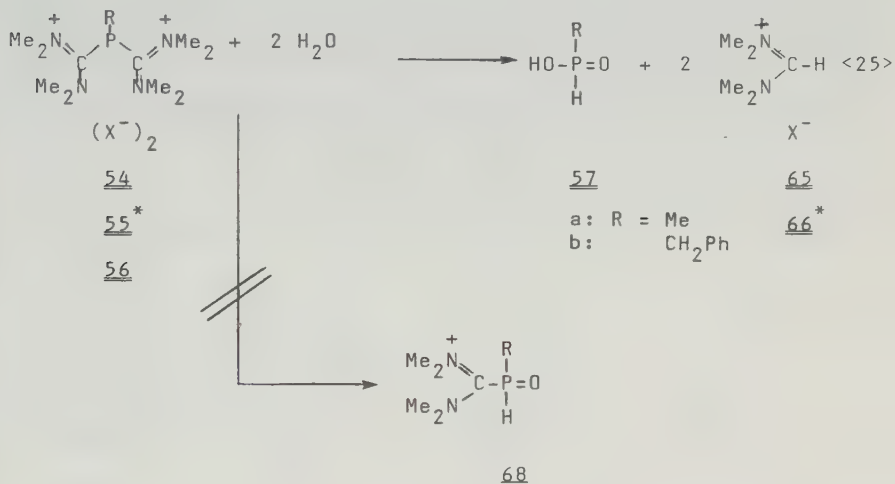
Dicarbeniophosphansalze lösen sich unverändert in starken wäßrigen Säuren (Versuch 43). Sie werden von Trimethyloxonium-tetrafluoroborat nicht alkyliert (Versuch 44). Bortrifluorid addiert sich nicht an das freie Elektronenpaar in 54 (Versuch 45). Das freie Elektronenpaar in den Dicarbeniophosphansalzen steht nicht, wie sonst allgemein für Phosphane zu erwarten, für ein Elektrophil zur Verfügung.

3.3.6.1. Hydrolyse

Während die Dicarbeniophosphansalze 54, 55 und 56, wie vorstehend erwähnt, im Säuren gegen Wasser stabil sind, reagieren sie mit Wasser innerhalb von 2.5 Tagen bei 70°C (54, Versuch 46) bzw. 2 Tagen bei RT (55, Versuch 47) vollständig nach Gleichung<25> ab. Setzt man 54 in einem inerten Lösungsmittel wie Acetonitril mit

nur einem Äquivalent Wasser um, so bleibt die Hälfte der Ausgangsverbindung unumgesetzt und es entsteht wieder 57a. Eine anzunehmende Zwischenstufe 68 wird unter diesen Bedingungen nicht beobachtet (vgl. weiter unten, Versuch 48).

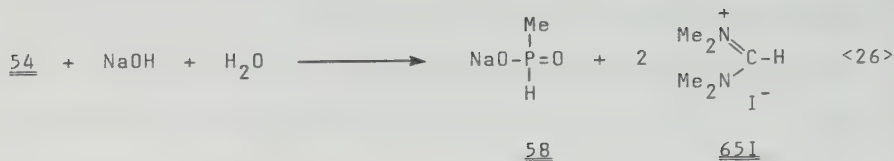
56 setzt sich bei 80°C mit Wasser in Acetonitril zur analogen Verbindung 57b um (Versuch 49).



* (CH₂NMe)₂C statt (NMe₂)₂C

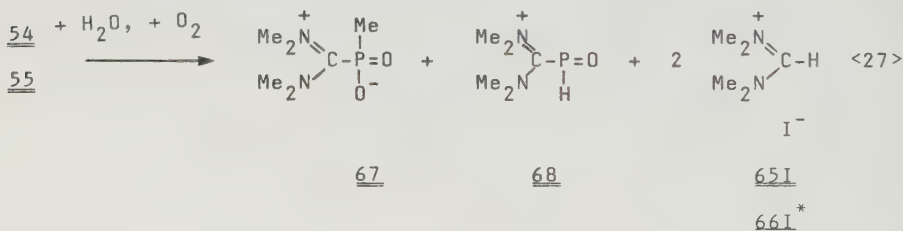
Bei Verwendung von 2 N Natronlauge läuft die Hydrolyse von 54 innerhalb 5 Minuten in exothermer Reaktion (Versuch 50) unter Bildung von einem Äquivalent Natriummethylphosphinat 58 und zwei Äquivalenten N,N'-Tetramethylformamidiniumiodid 65I ab

(Gleichung <26>).



54 reagiert mit Spuren von Wasser bei Anwesenheit von Diethylamin oder Diisopropylamin in Acetonitril innerhalb 15 - 30 Minuten unter teilweiser Oxidation nach Gleichung <27> zu den Produkten 67, 68 und Formamidiniumiodid 65I ab (Versuche 51, 52).

Ein Aminophosphan wird nicht beobachtet.

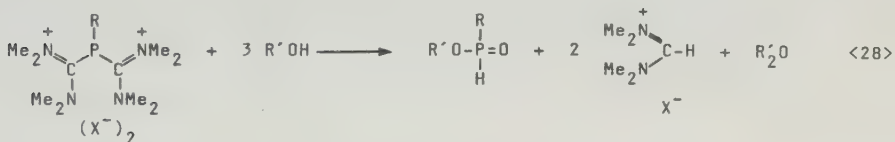


* (CH₂NMe)₂C statt (NMe₂)₂C

Die Hydrolyse der Dicarbeniophosphansalze 54, 55 und 56 läuft wie bei Dihalogenphosphanen [131] ab. Eine Hydrolyse analog den ebenfalls mit den Dicarbeniophosphanen verwandten Dicarbenioethersalzen [118], die zu N,N,N',N'-Tetramethylharnstoff bzw. 1,3-Dimethylimidazolidin-2-on führen sollte, wird nicht beobachtet.

3.3.6.2. Alkoholyse

Die Reaktion von 54, 55 und 56 führt mit Methanol innerhalb 4 Tagen bei 80°C (54, Versuch 53) bzw. 1 Tag bei 60°C (56, Versuch 54) bzw. 3 Tagen bei Raumtemperatur (55, Versuch 55) nach Gleichung 28 zu den Alkylphosphonsäuremethylestern 59, mit Ethanol bei 70°C innerhalb eines (55, Versuch 56) bzw. 2 Tagen (54, Versuch 57) zu Alkylphosphonsäureethylester 60. 54 reagiert mit Isopropanol nach 2 d bei 80°C zu 61 als einzigem phosphorhaltigem Produkt ab (Versuch 58).



54

59 R' = Me

65X

55*

60 R' = Et

66X

56

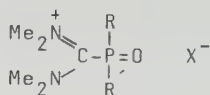
61 R' = ipr

* (CH₂NMe)₂C statt (NMe₂)₂C

Daneben treten bei der Umsetzung mit Methanol zwei weitere phosphorhaltige Produkte 62 und 63 bzw. 64, mit Ethanol nur 63 bzw. 64 auf. $\delta^{31}\text{P}$ von 62 variiert je nach Dicarbeniorest im Edukt (Gleichung 29). Deshalb und aufgrund des Aufspaltungsmusters im ¹H-gekoppelten ³¹P-NMR-Spektrum wird die Verbindung einer Alkylformamidiniophosphanoxid zugeschrieben.

Das zu 63 bzw. 64 gehörige Signal, das als Aufspaltungsmuster ein Multiplett zeigt, wird anhand der Lage im ³¹P-NMR-Spektrum

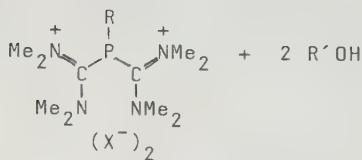
versuchsweise einem Methylformamidinophosphinsäureester zugeordnet.



63

64*

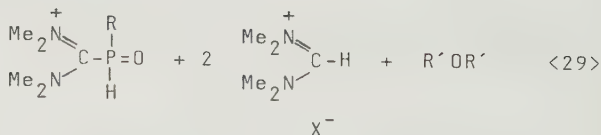
*(CH₂NMe)₂C statt (NMe₂)₂C



54

55*

56



62

65X

66X*

*(CH₂NMe)₂C statt (NMe₂)₂C

Als nicht phosphorhaltige Produkte bilden sich Formamidinium-halogenide 65 bzw. 66.

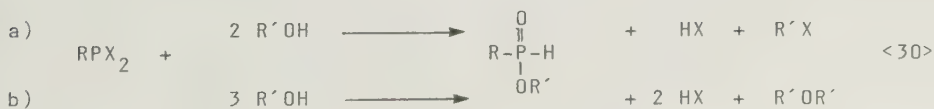
Die Umsetzung von 54 mit Deuteriomethanol zeigt, daß das direkt an

den Phosphor gebundene Proton aus dem Methanol stammt. Die am Phosphor verbliebene Methylgruppe hingegen stammt aus dem Dicarbeniophosphansalz (Versuch 59).

Wie bei der Hydrolyse kann auch bei der Alkoholyse die Umsetzung durch Zugabe von Base beschleunigt werden. So reagiert 54 bei Zugabe von Natriummethylat innerhalb 5 Minuten mit Methanol ab (Versuch 60). Bei Zugabe von Tetrabutylammoniumfluorid setzt sich 54 ebenfalls innerhalb 5 Minuten in exothermer Reaktion mit Methanol um (Versuch 61).

Die vorstehend beschriebenen Ergebnisse lassen sich am besten deuten, wenn man die Dicarbeniophosphansalze als den Alkyldihalogенphosphanen analoge Verbindungen betrachtet. Der Formaminiorest im Dicarbeniophosphan könnte durch seinen erhöhten Elektronenbedarf eine ähnliche elektronenziehende Wirkung ausüben wie das Chlorid im Dichlorphosphan.

Die Reaktion mit Alkoholen verläuft wie die Hydrolyse im großen und ganzen analog derjenigen der Dihalogенphosphate (131, Gleichung <30>). In beiden Fällen bildet sich ein Äquivalent Phosphonsäureester. Während jedoch Dihalogенphosphate noch in ein Äquivalent HX und ein Äquivalent R'X zerfallen, konnte bei der Alkoholyse der Dicarbeniophosphansalze ein R'X nicht nachgewiesen werden. In einem Fall konnte in der Reaktionslösung von 55 mit Ethanol in Acetonitril Diethylether im ^1H -NMR-Spektrum nachgewiesen werden (Versuch 62).

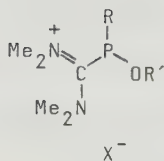
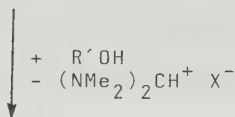
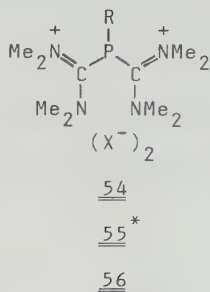


a) X = Hal

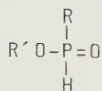
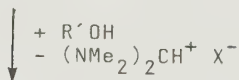
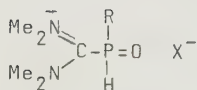
b) X = C(NR₂)₂⁺ I⁻

R' = Me, Et, iPr

Ein Reaktionsablauf könnte so aussehen:



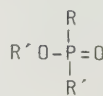
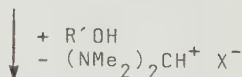
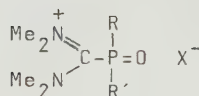
< 31 >



59

60

61



63

64*

* $(\text{CH}_2\text{NMe})_2\text{C}$ statt $(\text{NMe}_2)_2\text{C}$

3.3.6.3. NMR-Spektren

Zur besseren Übersicht sind die ^{31}P -NMR-Daten der vorstehend beschriebenen Produkte in Tabelle 27 aufgelistet. Außerdem wurden die aus der Literatur bekannten Werte von Vergleichsverbindungen oder, wo nicht verfügbar, die ähnlicher Verbindungen in die Tabelle aufgenommen.

Den Hauptanteil in den ^1H -NMR-Spektren stellten die Formamidiniumsalze 65 bzw. 66. Von den phosphorhaltigen Verbindungen zeigen die ^1H -NMR-Spektren nur Spuren. Meist ließ sich nur die P-Methylgruppe sicher ermitteln; das direkt an den Phosphor gebundene Proton nur in wenigen Fällen.

Tabelle 27: ^{31}P -NMR-Daten der Produkte aus den ROH-Umsetzungen der Dicarbeniophosphane 54, 55 und 56 sowie von Vergleichsverbindungen

ROH	<u>55</u>	<u>54</u>	<u>56</u> ^a	Vergleichsverbindung
Produkt	$\delta^{31}\text{P}$ $^1\text{J}_{\text{PH}}$ $^2\text{J}_{\text{PH}}$ $^3\text{J}_{\text{PH}}$	$\delta^{31}\text{P}$ $^1\text{J}_{\text{PH}}$ $^2\text{J}_{\text{PH}}$ $^3\text{J}_{\text{PH}}$	$\delta^{31}\text{P}$ $^1\text{J}_{\text{PH}}$ $^2\text{J}_{\text{PH}}$ $^3\text{J}_{\text{PH}}$	$\delta^{31}\text{P}$ $^1\text{J}_{\text{PH}}$ $^2\text{J}_{\text{PH}}$ $^3\text{J}_{\text{PH}}$ Lit.
<u>57</u> H_2O b	33.3 (dq) 551.0 15.2	33.2 (dq) 551.1 15.3	31.8 (dm) 548.4 18.0	MeP(O)HOH 35 557 15.5 [135]
<u>58</u> NaOH/ H_2O MeOH		27.6 (dq) 509.8 14.5 f	55.8 (m) f	$\text{Me}_2\text{P(O)OEt}$ 50.3 [126, 144]
<u>59</u>	41.2 555.4 14.6 12.9	40.7 54.2 (m)	41.1 26.2	MeP(O)HOMe 32.0 12.8 [135]
<u>62</u>	6.6	20.4		$\text{Me}_2\text{P(O)H}$ 18.6 456 [145]
				25.8 508 [127]

ROH	<u>55</u> $\delta^3\text{lp}$ 1J_{PH} 2J_{PH} 3J_{PH}	<u>54</u> $\delta^3\text{lp}$ 1J_{PH} 2J_{PH} 3J_{PH}	<u>56^a</u> $\delta^3\text{lp}$ 1J_{PH} 2J_{PH} 3J_{PH}	Vergleichsverbindung
MeOH^b	<u>62</u>	38.3 c 545.1 14.8 12.4 26.1 (dq) 41.1 (tq) 15.7 2.6 ^e 21.8 (dq) 21.4 (tq)		$\delta^3\text{lp}$ 32.0 MePH(O)OMe 12.8 [135]
CD_3OD	<u>59</u> d- <u>62</u>			
	<u>59</u> d- <u>59</u>			

ROH	<u>55</u>	<u>54</u>	<u>56^a</u>	Vergleichsverbindung
	$\delta^{31}\text{P}$ $1J_{\text{PH}}$ $2J_{\text{PH}}$ $3J_{\text{PH}}$	$\delta^{31}\text{P}$ $1J_{\text{PH}}$ $2J_{\text{PH}}$ $3J_{\text{PH}}$	$\delta^{31}\text{P}$ $1J_{\text{PH}}$ $2J_{\text{PH}}$ $3J_{\text{PH}}$	$\delta^{31}\text{P}$ $1J_{\text{PH}}$ $2J_{\text{PH}}$ $3J_{\text{PH}}$ Lit.
MeOH/ nBu_4NF	<u>62</u>	40.7 556.0 c		
	<u>59</u>	14.9 12.2		
		20.4 496.5		
		(dq) 14.3		
MeOH/ MeONa	<u>64, 63</u>	f 53.7 (m)		
	<u>59</u>	40.6 556.1 b		
		14.1		
		12.0		
	<u>62</u>	21.0 496.4		
		(dq) 14.3		
EtOH	<u>64, 63</u> g	51.9 g (m)		

ROH	<u>55</u>	<u>54</u>	<u>56^a</u>	Vergleichsverbindung
	δ ³¹ P 1 J _{PH} 2 J _{PH} 3 J _{PH}	δ ³¹ P 1 J _{PH} 2 J _{PH} 3 J _{PH}	δ ³¹ P 1 J _{PH} 2 J _{PH} 3 J _{PH}	δ ³¹ P 1 J _{PH} Lit. 2 J _{PH} 3 J _{PH}
	<u>60</u>	37.2 g	37.2 f	MeP(O)HOEt
<u>134</u> ,	549.2 15.0	551.2 15.1		32.6 [146] 9.8 ^g
<u>95</u>	9.1	9.0		8.9 ^g
EtOH ⁱ	<u>64, 63</u> 56.5 g (m)			
	<u>60</u> 34.5 f	538.3 13.7		
iprOH	<u>61</u>	33.2 k	545.2 15.2 9.5	MeP(O)OCH ₂ CH ₂ CH ₃ 31.5 [135]

ROH	Pro- dukt	<u>55</u> $\delta^{31}\text{P}$ 1J_{PH} 2J_{PH} 3J_{PH}	<u>54</u> $\delta^{31}\text{P}$ 1J_{PH} 2J_{PH} 3J_{PH}	<u>56^a</u> $\delta^{31}\text{P}$ 1J_{PH} 2J_{PH} 3J_{PH}	Vergleichsverbindung
$\text{H}_2\text{O}/$ 1	<u>67</u>		17.3 (q) 14.6 14.9 (dq) 17.2 14.7		$\delta^{31}\text{P}$ 1J_{PH} 2J_{PH} 3J_{PH} Lit. [132]
$\text{H}_2\text{O}/$ m	<u>68</u>		13.5 (dq) 14.1		$(\text{Me}_2\text{N})_2\text{CP}(\text{Ph})\text{O}_2$

a) P-Benzyl statt P-Methyl; b) in MeCN; c) X-Teil eines $\text{A}_3\text{B}_3\text{MX}$ -Systems; d) 1J_{PD} ; e) 3J_{PD} ; f) Kopplung nicht entnehmbar; g) X-Teil eines $\text{A}_2\text{B}_3\text{MX}$ -Systems; h) 3J_{PH} ; i) 3 Äquivalente in MeCN; k) X-Teil eines AB_3MX -Systems; l) in MeCN in Gegenwart von Diethylamin; m) in Gegenwart von Diisopropylamin.

3.4. Halogenierung von 2-Phosphaallylsalzen

3.4.1. in Chloroform

Mit überschüssigem Chlor setzt sich 25Cl in Chloroform zu Phosphortrichlorid und Chlorformamminiumchlorid 11Cl um. Als weiteres Produkt tritt eine Verbindung mit $\delta^{31}\text{P} = 71.4$ auf (Versuch 63).

Mit einem Äquivalent Brom bildet sich aus 25Cl als Hauptprodukt eine Verbindung mit $\delta^{31}\text{P} = 67.4$, nach Zugabe eines weiteren Äquivalents Brom außerdem Phosphortribromid und ein weißer Niederschlag von wahrscheinlich Bromformamminiumbromid 11Br (Versuch 64). Mit Iod reagiert 25Cl in Chloroform nicht (Versuch 65).

Bei Zugabe von einem Äquivalent Brom zu 26Cl bildet sich in exothermer Reaktion eine Verbindung mit $\delta^{31}\text{P} = -103.5$, die mit Ethanol die aus den Ethanol/Brom-Umsetzungen mit 26Cl bekannten Produkte ergibt (Versuch 66; Abschnitt 3.4.2.).

Sofort nach Zugabe von Brom zu 22Cl in Chloroform beobachtet man im ^{31}P -NMR-Spektrum neben der Ausgangsverbindung und einem Signal mit $\delta = 63.7$ ein weiteres bei $\delta = -84.2$, das vier Stunden nach Reaktionsbeginn zugunsten eines Signals bei $\delta = 154.7$ verschwunden ist (Versuch 67). Phosphortribromid tritt auch nach der vollständigen Umsetzung von 22Cl (nach zwei Wochen) nicht auf.

Anhand der ^{31}P -NMR-Verschiebungen kann man die unbekannten Produkte versuchsweise zuordnen (Tabelle 28).

Offenbar werden auf dem Weg vom 2-Phosphaallylsalz zum Phosphor-trihalogenid zwei Stufen durchlaufen, die im ^{31}P -NMR-Spektrum zu einem Tieffeld- und einem Hochfeldsignal Anlaß geben.

Das Tieffeldsignal kann einem Dicarbeniohalogenphosphan-, das Hochfeldsignal einem Dicarbeniophosphoran-Ion zugeordnet werden. Letzteres spaltet vermutlich in ein Halogenformamidiniumhalogenid und ein Carbeniodihalogenphosphan-halogenid, das durch weiteres Halogen zu einem weiteren Mol Halogenformamidiniumhalogenid und Phosphortrihalogenid abreagiert.

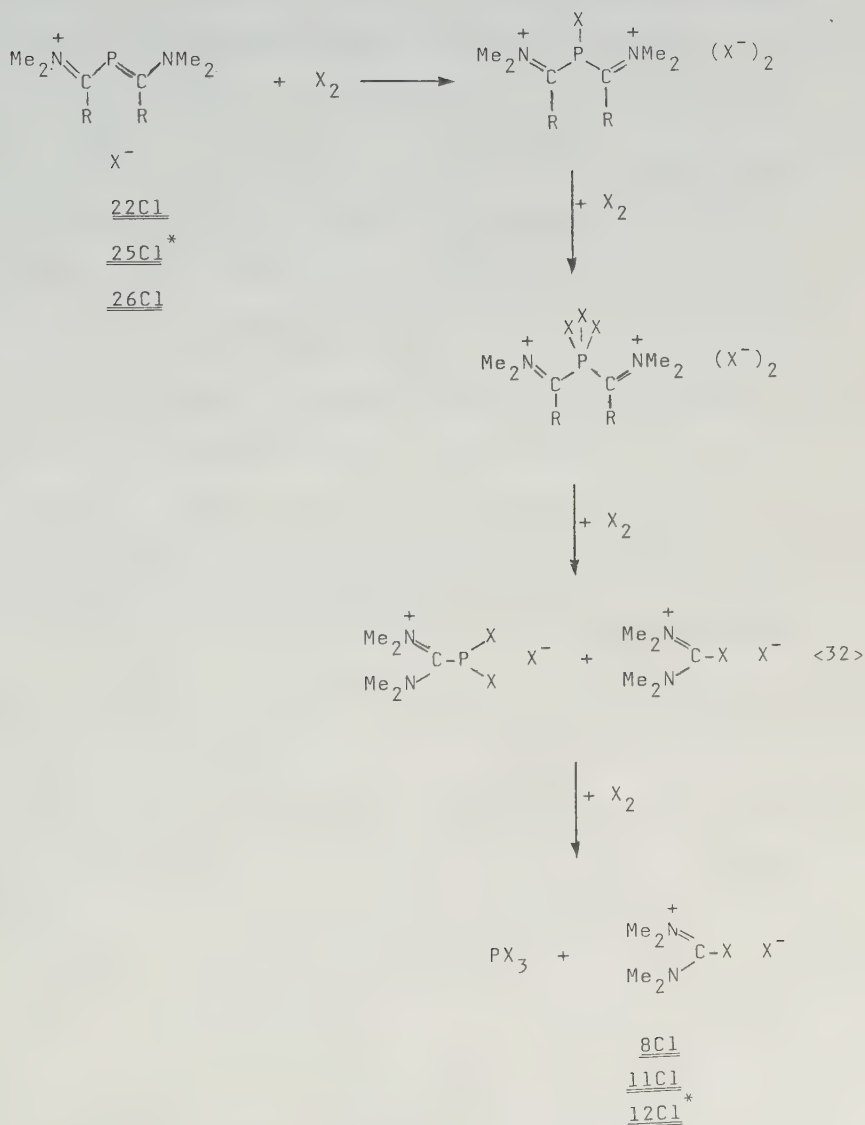
Tabelle 28: ^{31}P -NMR-Daten der in der Umsetzung der 2-Phosphaallylchloride $\text{L}_2\text{P}^+\text{Cl}^-$ mit halogenen auftretenden Zwischenstufen (in CHCl_3) und versuchsweise Zuordnung anhand der nebenstehenden Vergleichsverbindungen.

$\text{L}_2\text{P}^+\text{Cl}^-$ + X_2	PX_3	LPX_2^+	PhPX_2	L_2PX^{2+}	Ph_2PX	L_2PX_3	$(\text{CF}_3)_2\text{PX}_3$
<u>25Cl</u> + Cl_2	219 ^a		162.0 ^a	71.4	80.5 ^a		-50.9
<u>25Cl</u> + Br_2	227 ^a			67.4	70.8		
<u>26Cl</u> + Br_2						-103.5	
<u>22Cl</u> + Br_2		154.7	152.0 ^a	63.7		-84.2	

a) [95] .

$\text{L} = (\text{Me}_2\text{N})_2\text{C}$
 $(\text{CH}_2\text{NMe})_2\text{C}$
 $\text{Me}_2\text{N}(\text{Ph})\text{C}$

Die Reaktionsgleichung könnte demnach so aussehen:



* (CH₂NMe)₂C statt NMe₂(R)C

3.4.2. in Gegenwart von Alkoholen

Leitet man Chlor im Überschuß in eine Lösung von 25Cl in Ethanol ein, so bildet sich als Hauptprodukt Phosphorsäuretriethylester (Versuch 68). Mit einem Äquivalent Brom (Versuch 69) oder Iod (Versuch 70) erhält man nach exothermer Reaktion neben einer Signalgruppe um $\delta^{31}\text{P} \approx 0$ eine Zwischenstufe 68a mit $\delta = 90$, die bei weiterer Halogenzugabe (Versuch 69) oder nach mehreren Tagen bei Raumtemperatur (Versuch 70) oder nach Erhitzen (Versuch 71) verschwindet. In einem Fall ließ sich 68a isolieren (Versuch 72).

Die in Methanol durchgeführte Umsetzung von 25Cl mit einem Äquivalent Iod ergibt die zur Ethanolumsetzung analogen Produkte. Die Zwischenstufe 68b bei $\delta = 95.4$ bleibt aber nur einen Tag bei Raumtemperatur bestehen (Versuch 73). Die in d_4 -Methanol durchgeführte Reaktion erbringt die deuterierten Phosphorig- und Phosphorsäureester (Versuch 74).

Zwei Äquivalente Iod führen zu einem anderen Produkt bei $\delta = 49.5$ (Versuch 75).

Die Reaktion von 26Cl mit Iod in Ethanol erfolgt wesentlich schneller als die von 25Cl. Im nach 5 min gemessenen ^{31}P -NMR-Spektrum war kein 26Cl mehr auszumachen. Es tritt eine Zwischenstufe 68c mit $\delta^{31}\text{P} = 72$ neben dem Hauptprodukt Phosphorigsäurediethylester auf, die nach 6 h verschwunden ist (Versuche 76 und 77).

22Cl dagegen setzt sich mit einem Äquivalent Iod in Ethanol nur

zum Teil zu zwei Produkten mit $\delta^{31}\text{P} = -0.9$ und 15.6 um. Ein weiteres Äquivalent Iod bewirkt weitere Umsetzung von 22Cl (Versuch 78) zu den genannten Produkten.

In einem inerten Lösungsmittel wie Chloroform reagiert 26Cl mit Brom oder Iod und Ethanol ähnlich wie bei Verwendung des Ethanol als Lösungsmittel. Es findet keine vollständige Reaktion zu Phosphorigsäurediethylester $\text{O}=\text{P}(\text{OR})_2$ statt (Versuche 79 und 80, 81). Auch hier tritt mit einem Teil Brom und zwei Teilen Ethanol eine Zwischenstufe 68c mit $\delta^{31}\text{P} = 70.6$ auf (Versuch 80), die innerhalb eines Tages vollständig verschwunden ist, während Phosphorigsäurediethylester das Hauptprodukt bildet.

In Wasser läuft die Halogenumsetzung analog zu jener in Alkoholen. Es entstehen phosphorige Säure und Phosphorsäure (Versuch 82). Eine Zwischenstufe wird hier nicht beobachtet.

Der bei diesem Reaktionstyp entstehende, nicht phosphorhaltige Niederschlag läßt sich durch ^1H -, ^{13}C -NMR-Spektren und C,H,N-Analyse als Formamidiniumhalogenid 65 bzw. 66 identifizieren (Versuch 70).

3.4.3. ^{31}P -NMR-Spektren

Bei den oben beschriebenen Umsetzungen zeigt die Signalgruppe um $\delta = 0$ im ^1H -gekoppelten ^{31}P -NMR-Spektrum die typischen Aufspaltungsmuster für verschiedene Phosphorigsäure- und Phosphorsäure-

Tabelle 29: ^{31}P -NMR-Daten der in der Umsetzung von 2-Phosphäallylchloriden $\text{L}_2\text{P}^+\text{Cl}^-$ mit Halogenen und

ROH auftretenden wichtigsten Produkte.

Umsetzung *	$\text{I}_2\text{POR}^{2+}$	$\text{O}=\text{PH}(\text{OR})_2$	$\text{O}=\text{P}(\text{OR})\text{L}^+$	$\text{O}=\text{PHL}_2^{2+}$	$\text{O}=\text{P}(\text{OR})_2\text{L}^+$	$\text{O}=\text{P}(\text{OR})_3$	$\text{O}=\text{P}(\text{OR})\text{L}_2^{2+}$
ROH als Lösungsmittel							
<u>$25\text{Cl} + \text{EtOH} + \text{Cl}_2$</u> ^a		9.1		3.8	-0.5	-1.6	
<u>$25\text{Cl} + \text{EtOH} + \text{Br}_2$</u>	89.3				-0.4	-1.5	-4.2
<u>$25\text{Cl} + \text{EtOH} + 2 \text{Br}_2$</u>					-0.5	-1.7	-4.4
<u>$25\text{Cl} + \text{EtOH} + \text{I}_2$</u>	89.8 ^b	8.3					
Öl		9.3	6.2	4.3	-0.4		
<u>$25\text{Cl} + \text{EtOH} + \text{I}_2$</u>	90.2	8.3				-1.2	
<u>$25\text{Cl} + \text{EtOH} + \text{I}_2$</u> ^c	89.3 ^d						
filtrat		7.6				-1.7	-4.8
<u>$25\text{Cl} + 2 \text{I}_2 + \text{EtOH}$</u> ^e							
<u>$25\text{Cl} + \text{I}_2 + \text{MeOH}$</u>	95.4	8.2		4.1			-4.1
<u>$25\text{Cl} + \text{I}_2 + \text{CD}_3\text{OD}$</u>	95.8	8.6					-3.6
<u>$25\text{Cl} + \text{H}_2\text{O} + \text{I}_2$</u>		7.5				-1.7	
<u>$26\text{Cl} + \text{EtOH} + \text{I}_2$</u>	71.6	9.2			-0.4		
<u>$26\text{Cl} + \text{I}_2 + \text{EtOH}$</u>		7.9				-1.8	
Öl		9.7	7.4	5.9	-0.3		

CHCl ₃ als Lösungsmittel					
<u>26Cl</u> + Br ₂ + EtOH	8.7			-0.3	
<u>26Cl</u> + MeOH + Br ₂	11.2	7.6	4.9		
<u>26Cl</u> + I ₂ + EtOH	7.7			-0.5	-1.6
<u>26Cl</u> + I ₂ + 2 EtOH	7.6	6.0		-0.7	-1.6
<u>22Cl</u> + I ₂ + EtOH					-0.9

a) im Überschuß; b) weiteres nicht zugeordnetes Signal bei $\delta = 48.6$; c) ³¹P-NMR-Spektrum vom Niederschlag; d) weiteres nicht zugeordnetes Signal bei $\delta = 70.8$; e) weiteres nicht zugeordnetes Signal bei $\delta = 49.5$.

*Die Reihenfolge der Anschreibung gibt die Reihenfolge der Eduktzugabe wieder.

ester [95].

Das ^{31}P -NMR-Signal der für kurze Zeit bei $\delta = 70 - 90$ auftretenden Zwischenstufe 68 liegt im Bereich der Monohalogenphosphane und Monoalkoxyphosphane [95]. Es verbreitert sich im ^1H -gekoppelten ^{31}P -NMR-Spektrum etwas, spaltet aber nicht auf. Seine Signallage ist unabhängig vom eingesetzten Halogen. Daher kann man ein Dicarbeniohalogenphosphan als Zwischenstufe außer Betracht lassen, da gerade der Austausch von Brom gegen Iod in Halogenphosphanen eine Tieffeldverschiebung von mindestens 10 ppm bewirkt [95].

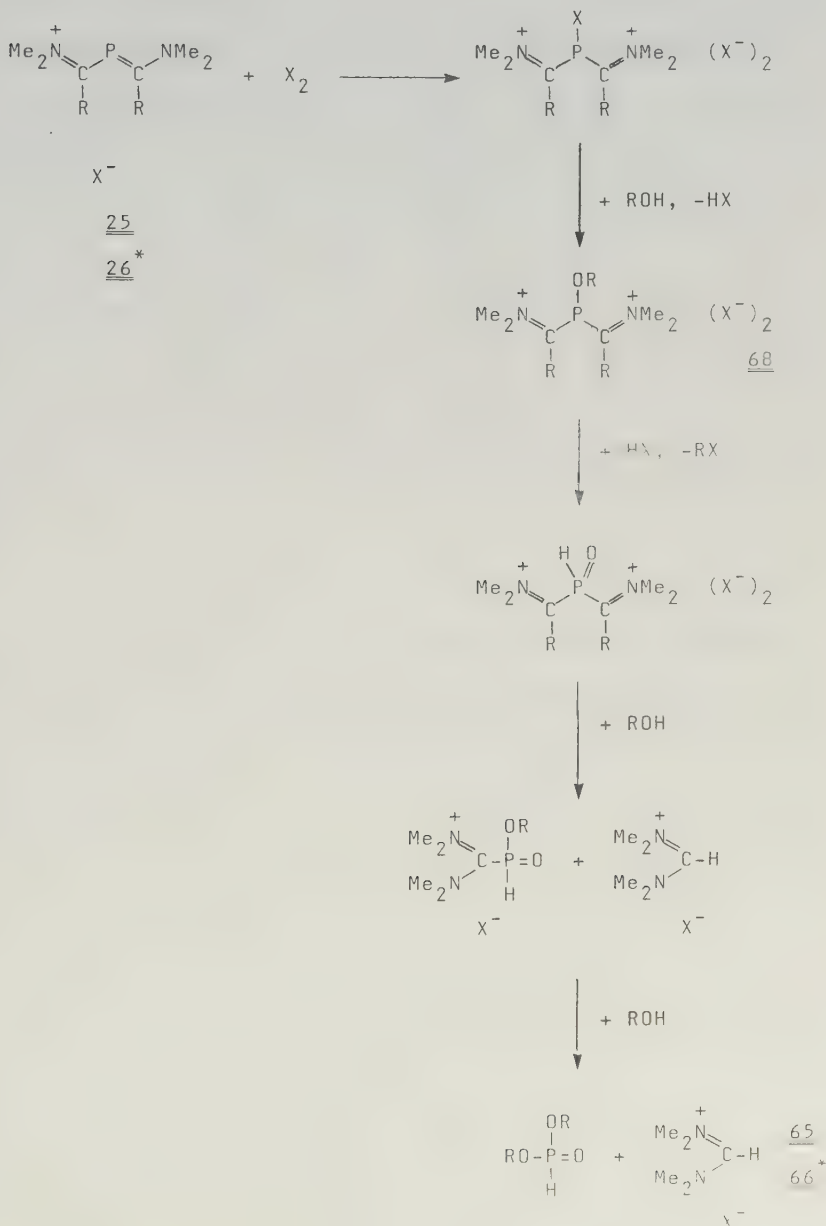
Zudem hat die Zwischenstufe nicht die gleiche ^{31}P -NMR-Signallage wie die Zwischenstufe in der Halogenumsetzung ohne Alkohol (siehe Tabelle 28). Damit handelt es sich bei der Zwischenstufe 68 um ein Dicarbenioalkoxyphosphan-Dikation (für 68a konnte eine passende C,H,N-Analyse erhalten werden).

Dieser Typ ähnelt hinsichtlich des Einflusses der Substituenten auf die ^{31}P -NMR-Signallage den Phosphanen (siehe auch Kap. 3.2. und 3.3.).

Zwar ist keine $^3\text{J}_{\text{PH}}$ -Kopplung ausfindig zu machen, jedoch besitzt auch das Dicarbeniophosphan 54 nur eine sehr kleine PH-Kopplung zur P-Methylgruppe (Kap. 3.3.).

Die Zwischenstufe wird vermutlich analog der in Kap. 3.3.6. beschriebenen Dicarbeniophosphansalze abgebaut.

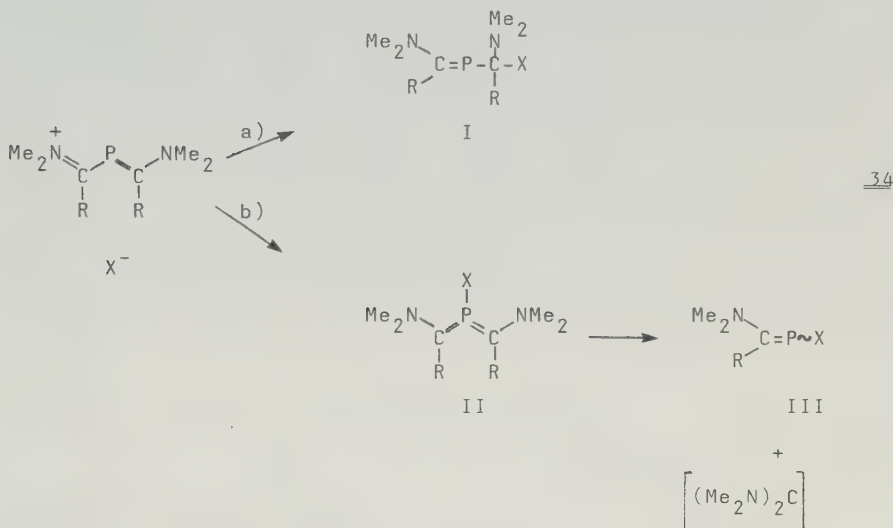
Damit ergibt sich für den Ablauf der Reaktion folgendes Bild:



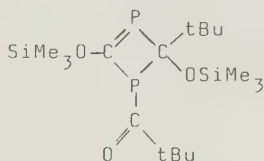
Zunächst bildet sich das im voranstehenden Abschnitt besprochene Dicarbeniohalogenphosphan-Dikation. Es reagiert mit den Alkoholen genauso, wie das von anderen Dialkyl- oder Diarylhalogenphosphanen geläufig ist [131]. Durch Substitution entsteht ein Dicarbenioalkoxy-phosphan-Dikation, das sich mit dem gebildeten Halogenwasserstoff (der sich nachweisen läßt) zum Dicarbenio-phosphanoxid-Dikation umsetzt. In zwei Alkoholyseschritten werden dann die Carbenioreste durch Alkoxyreste ersetzt, so daß ein Alkylcarbeniophosphonit-Kation und schließlich ein Dialkylphosphit sowie bei jedem Schritt ein Formamidinium-Ion resultieren. Die Alkoholyse läuft womöglich über die OH-Form des Dicarbeniophosphanoxids bzw. Carbeniophosphinit, wobei der Carbeniorest das Prototropiegleichgewicht im Vergleich zu geläufigen Fällen zugunsten der OH-Form verschieben sollte. Das Endprodukt enthält in geringen Mengen Phosphorsäuretrimethylester durch Oxidation des formal einwertigen Phosphors im 2-Phosphaallylsalz über die Dreiwertigkeit hinaus.

3.5. Umsetzungen von 2-Phosphaallylsalzen mit Nucleophilen

Für die Addition des Gegenions an ein 2-Phosphaallylkation sind zwei Möglichkeiten denkbar (Gleichung 34).



Weg a) führt unter Addition von X^- an den Carbonyl-Kohlenstoff zum Phosphaalken I. Tatsächlich gibt es einige Phosphaalkene, die als Vergleichsbeispiele dienen können. Sie tragen am C-Alkylsubstituenten einen Siloxyrest [155] und können als kovalente Form eines zu denkenden Phosphaallyl-silanolats aufgefaßt werden.

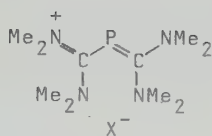


Auf Weg b) addiert sich X^- an den Phosphor unter Bildung von II. Verbindungen diesen Typs, allerdings mit Trimethylsilylgruppen statt mit Dimethylaminogruppen substituiert, sind von Appel [99] vorgestellt worden. Mit Aminosubstituenten dürften sie hingegen kaum stabil sein; immerhin könnten sie aber als Zwischenstufen fungieren. Das Abstoßen eines Phosphorsubstituenten führt entweder zur Rückdissoziation oder zur Substitution einer Carben-einheit durch X^- unter Bildung des Phosphaalkens III. Mit schwach basischen Anionen X^- (wie Cl^-) unterbleibt eine Addition. Bei den im folgenden beschriebenen Umsetzungen wurden den 2-Phosphaallylkationen stark basische Anionen angeboten.

3.5.1. Umsetzungen mit Natriumdiethylphosphit und Natriumdiphenylphosphinit

3.5.1.1. Tetraamino-2-phosphaallylsalze

Wählt man als Reaktionspartner ein starkes Nucleophil wie Natriumdiethylphosphit oder Natriumdiphenylphosphinit und ein 2-Phosphaallylsalz mit hoher π -Elektronendichte am Carbonyl-Kohlenstoff wie 25 und 26, so sind die besten Voraussetzungen für einen P-Angriff mit Carbenverdrängung gegeben. Dieser kann sogar zweimal erfolgen (Gleichung <35>).



25X

26X*

+

NaP(O)R_2

a) $\text{R} = \text{OEt}$

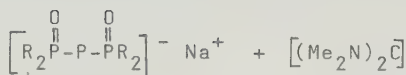
b) $\text{R} = \text{Ph}$



<35>

71

72*



70

*(CH_2NMe_2)₂C statt (NMe_2)₂C

26Cl und NaP(O)R_2 wurden in verschiedenen Verhältnissen miteinander umgesetzt. Die Reaktionen mit $\text{R} = \text{OEt}_2$ und $\text{R} = \text{Ph}$ sind gleich und man findet je nach Stöchiometrie im ^{31}P -NMR-Spektrum das AB-System 72 oder das A₂B-System 70 (Tabelle 30, Versuche 83, 85 - 87).

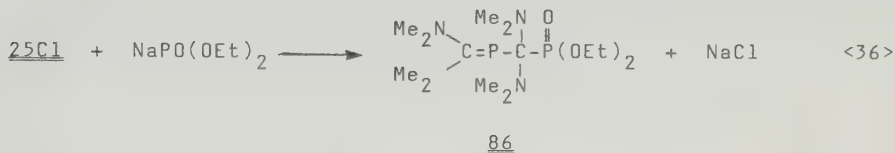
Wird ein zweites Äquivalent NaP(O)R_2 nachträglich zu 26Cl gegeben, so erhält man das Phosphaalken 72 und das Bis(phosphoryl)phosphid 70 nebeneinander (Versuche 83 und 87), während man bei gleichzeitiger Zugabe beider Äquivalente nur 70 findet (Versuch 85). 1:1-Umsetzungen in Tetrahydrofuran erbringen wegen der geringen Konzentration an gelöstem 26Cl und 26BPh₄ nur das A₂B-Spinsystem von 70 (Versuche 84 und 88).

Tabelle 30: Übersicht über die Produktverhältnisse (in % Gesamtphosphor) der wichtigsten Produkte aus den Umsetzungen von 25Cl und 26Cl mit Natriumdiethylphosphit und Natriumdiphenylphosphinit bei verschiedenen Eduktverhältnissen (in MeCN/THF).

³¹ P-NMR-Signal von (System)	<u>25Cl</u>				NaPO(OR) ₂ + <u>26Cl</u>				<u>19Cl</u>	<u>25Cl</u>	NaP(O)Ph ₂ + <u>26Cl</u>						
	1:1	1:2	1:2	1:3	1:4	1:1	1:1	1:2	1:2	1:4	1:1	1:1	1:2	1:1	1:1	1:2	1:3
<u>70</u> (A ₂ B)																	
<u>71/72</u> (AB)	21	11	7		8		20	24									
<u>86</u> (AB)		23	47	61	45												
<u>87/88/93</u> (s)		17	12	13	27		12	22	24	29	19	17					
<u>23</u>																	
NaP(O)R ₂	3		9	28				7		20			37				
HP(O)R ₂	12	6	3				7			20							
<u>19Cl/25Cl/26Cl</u>	27	2					39	2									
<u>26Cl</u>																	
Rest-Phosphor	35	37	20	-	7	12	22	10	4	-	44	-	9	-	-	-	-

a) bei sofortiger Zugabe der gesamten Basenmenge; b) in THF; c) BPH₄ statt Cl

Bei der Umsetzung von 25Cl mit Natriumdiethylphosphit beobachtet man bei verschiedenen Eduktverhältnissen im ^{31}P -NMR-Spektrum zwar das Auftreten des AB-Spinsystems 71a und daneben in einigen Fällen das des A_2B -Spinsystems 70, als Hauptprodukt tritt aber ein anderes AB-Spinsystem auf (Versuche 89 - 91). Dieses könnte einem C-Addukt 86 angehören (siehe Abschnitt 3.4.2. und Gleichung <36>).



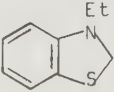
Mit Natriumdiphenylphosphinit reagieren 25Cl und 25BF₄ ganz analog den oben geschilderten Umsetzungen von 26 zum Phosphaalken 71b (Versuche 92 und 93).

In den geschilderten Umsetzungen wird bei allen Verhältnissen ein Teil des eingesetzten Nucleophils offensichtlich anderweitig verbraucht. Tatsächlich beobachtet man im ^{31}P -NMR-Spektrum ein zusätzliches Singulett 87 und 88, von dem noch später in diesem Abschnitt die Rede sein soll.

25 reagiert bei allen Umsetzungen langsamer als 26.

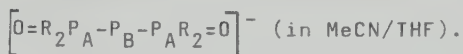
Die Zuordnung der AB- und A_2B -Spinsysteme 71, 72 bzw. 70 gelang anhand der Arbeit von G. Burget [22,152], der 70 durch Abbau des weißen Phosphors mit NaP(O)R_2 erhalten hatte (Tabelle 31 und 32). Es konnte im Fall $\text{R} = \text{OiPr}$ durch Umsetzung mit

Tabelle 31: ^{31}P -NMR-Daten der Phosphaalkene $\text{L}=\text{P}-\text{X}$ (in MeCN/THF). Am Tabellenende sind Vergleichsverbindungen aufgeführt.

Verbindung	L	X	$\delta^{31}\text{P}$	$\delta^{31}\text{P}$ von X	$^2J_{\text{PP}}$
<u>71a</u>	$\text{C}(\text{NMe}_2)_2$	$\text{P}(\text{OEt})_2=\text{O}$	-69.4	52.0	395.4
<u>71b</u>	$\text{C}(\text{NMe}_2)_2$	$\text{PPh}_2=\text{O}$	-32.8	39.3	375.7
<u>72a</u>	$\text{C}(\text{NMeCH}_2)_2$	$\text{P}(\text{OEt})_2=\text{O}$	-119.4	54.3	388.9
<u>72b</u>	$\text{C}(\text{NMeCH}_2)_2$	$\text{PPh}_2=\text{O}$	-88.3	42.3	386.0
<u>82</u>	$\text{C}(\text{NMe}_2)_2$	CN	-85.8 -92.2 ^a		
<u>83</u>	$\text{C}(\text{NMeCH}_2)_2$	CN	-132.7		
<u>84</u>	CPhNMe_2	CN	-19.1 ^a		
b	$\text{C}(\text{NMe}_2)_2$	$\text{P}(\text{Oipr})_2=\text{O}$	-63.6	50.3	391.3
b		$\text{P}(\text{OEt})_2=\text{O}$	-31.5	44.8	324.5

a) in MeCN; b) [22].

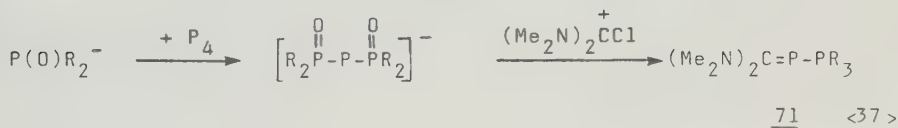
Tabelle 32: ^{31}P -NMR-Daten der Phosphorylphosphide



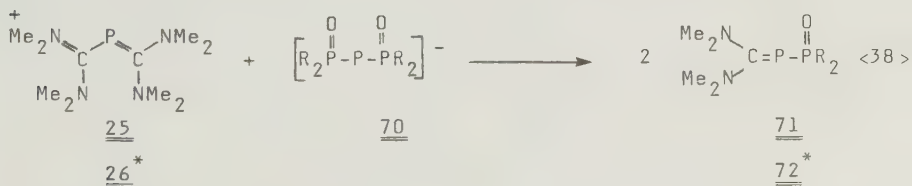
Verb.	R	$\delta^{31}\text{P}_\text{A}$	$\delta^{31}\text{P}_\text{B}$	$^1\text{J}_{\text{PP}}$
<u>70a</u>	OEt	68.8	-187.6	408.9
<u>70b</u>	Ph	55.7	-117.7	395.4
<u>70b</u> ^a	Ph	55.6	-116.4	397.7
<u>70c</u> ^b	Oipr	69.4	-191.5	413.4

a) in THF, [22,152]; b) in THF, [22].

Tetramethylchlorformamidiniumchlorid 11Cl in die Verbindung 71c übergeführt werden (Gleichung <37>).



Eine Bildung von 71 und 72 durch Komproportionierung erscheint denkbar, wird in der Dissertation Burget auch diskutiert, ließ sich aber nicht unabhängig belegen (Gleichung <38>).

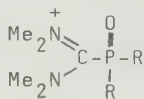


* $(\text{CH}_2\text{NMe})_2\text{C}$ statt $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{C}$

$\delta^{31}\text{P}$ des zweifach koordinierten Phosphors in den Phosphaalkenen 71 und 72 findet sich bei etwas tieferem Feld, als es der Mitte zwischen $\delta^{31}\text{P}$ des jeweiligen 2-Phosphaallylsalzes und $\delta^{31}\text{P}$ von 70 entspricht (Tabelle 33). Diese Tendenz zur Tieffeldabweichung gemischt-substituierter Verbindungen vom arithmetischen Mittel der beiden symmetrischen Verbindungen findet sich z. B. auch bei Cyanphosphaalkenen ([22,30] und Abschnitt 3.4.5.).

Der Verbleib des bei der Substitution [35] verdrängten Carbens konnte nicht sicher ermittelt werden, doch gibt es im ^{13}C -NMR-Spektrum der Reaktionslösung von 26Cl und Natriumdiphenylphosphinit (Versuch 87) Anzeichen dafür, dass das Bis(1,3-dimethylaminoimidazolidinyliden-(2)) entstanden ist.

Das vorstehend erwähnte, in allen Reaktionen auftretende Singulett 87 bzw. 88 ($\delta^{31}\text{P}$ siehe Tabelle 34) könnte ein Phosphinylformamidiniumion sein:

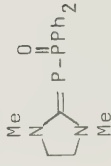


87

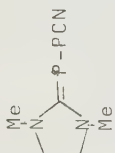
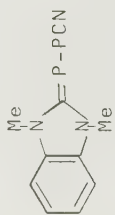
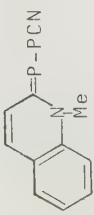
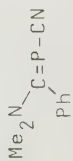
88 *

* (CH_2NMe) C statt $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{C}$

Tabelle 33: beobachtete und berechnete ^{31}P -NMR-Verschiebungen der Phosphaalkene
LPX 71, 72, 82 - 84 (in MeCN).

Verbindung	$\delta(\text{PL}_2)^+$	$\delta(\text{LPX})$		$\delta(\text{PX}_2^-)$
		berechnet ^a	beobachtet	
$\text{Me}_2\text{N} \diagup \text{C}=\text{P}(\text{OEt})_2$ $\text{Me}_2\text{N} \diagdown$ <u>71a</u>	-21.5	-106.5	-69.4 ^b	-191.5 ^e
$\text{Me} \diagup \text{C}=\text{P}(\text{OEt})_2$  $\text{Me} \diagdown$ <u>72a</u>	-92.5	-142.0	-119.4 ^b	-191.5 ^e
$\text{Me}_2\text{N} \diagup \text{C}=\text{P}(\text{PPh}_2)_2$ $\text{Me}_2\text{N} \diagdown$ <u>71b</u>	-21.5	-68.95	-32.8 ^b	-116.4 ^e
$\text{Me} \diagup \text{C}=\text{P}(\text{PPh}_2)_2$  $\text{Me} \diagdown$ <u>72b</u>	-92.5	-104.45	-88.3 ^b	-116.4 ^e
$\text{Me}_2\text{N} \diagup \text{C}=\text{P}-\text{CN}$ $\text{Me}_2\text{N} \diagdown$ <u>82</u>	-21.9	-107.6	-92.2	-193.3

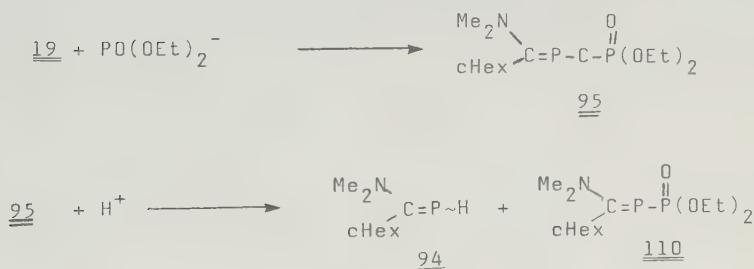
Fortsetzung von Tabelle 33

	<u>83</u>	-93.0	-143.2	-131.1	-193.3
	f	-103.4 ^d	-148.35	-134.5 ^c	-193.3
	f	56.3 ^d	-68.5	-36.9 ^c	-193.3
	<u>84</u>	113.0	-40.2	-19.1	-193.3

a) $[(PL_2^+) + (PX_2^-)]/2$; b) in MeCN/THF; c) in THF; d) in THF; e) in DMF; f) [30]

Dieser Verbindungstyp wurde von Birum [153] aus Tetramethylformamidiniumchlorid 11C1 und verschiedenen Phosphoniten und Phosphiniten dargestellt. Ein Vergleich der ^{31}P -NMR-Daten wird in Tabelle 34 durchgeführt.

Einen Hinweis auf die Entstehungsweise des Singuletts 87, 88 könnte die 1:1-Umsetzung von 19C1 mit Natriumdiethylphosphit liefern (Versuch 94). Hier beobachtet man im ^{31}P -NMR-Spektrum weder das P-Phosphoryl- noch das eher zu erwartende C-Phosphorylphosphaalken, sondern nur ein 87 und 88 entsprechendes Signal 93 als Hauptprodukt neben zwei weiteren Signalen 94a und 94b mit einer PH-Kopplung von 150 - 160 Hz. Die Entstehung dieser Produkte könnte nach Gleichung <39> über die Protonierung eines als Zwischenstufe auftretenden Phosphaalkens 95 ablaufen, wobei das als Lösungsmittel eingesetzte Tetrahydrofuran als Protonenquelle dienen könnte.



<39>

94a und 94b sind vermutlich Z/E-Isomere. Ihre ^{31}P -NMR-Signale und PH-Kopplungen entsprechen ungefähr denen des Dimethylaminoethylidenphosphans von Issleib [65].

Tabelle 34: ^{31}P -NMR-Daten der in den Umsetzungen von Natrium-diethylphosphit oder -diphenylphosphinit auftretenden Singulett (in MeCN/THF) und von Vergleichsverbindungen.

Verbindung		Vergleichsverbindung		Lit.
	$\delta^{31}\text{P}$		$\delta^{31}\text{P}$	
<u>87a</u>	19.9	$\begin{array}{c} \text{Me}_2\text{N}^+=\text{C}=\text{P}(=\text{O})(\text{OEt})(\text{Ph}) \\ \text{Me}_2\text{N}^- \end{array} \quad \text{Cl}^-$	20.6	[153]
<u>88a</u>	20.4			
<u>93a</u>	23.8 ^a			
<u>89</u>	27.7			
<u>87b</u>	27.2	$\begin{array}{c} \text{Me}_2\text{N}^+=\text{C}=\text{P}(=\text{O})(\text{PPh}_2) \\ \text{Me}_2\text{N}^- \end{array} \quad \text{Cl}^-$	28.8	[153]
<u>88b</u>	23.3			
<u>93b</u>	18.2			

a) d, $J_{\text{PH}} = 19.2 \text{ Hz}$

Tabelle 35: ^{31}P -NMR-Vergleich von 94a und 94b mit Dimethylamino-ethylidenphosphan [65].

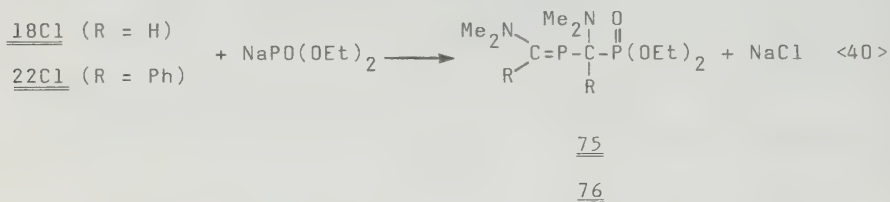
	$\delta^{31}\text{P}$	$^1\text{J}_{\text{PH}}$	$^3\text{J}_{\text{PH}}$
Z-Me ₂ N(cHex)C=PH <u>94a</u>	-33.5	151.2	9.3
E-Me ₂ N(cHex)C=PH <u>94b</u>	-30.0	161.1	a
Me ₂ N(Me)C=P~H ^b	-30.16	161.15	
	10.11	144.20	

a) nicht mehr aufgelöst; die Zuordnung erfolgte aufgrund der größeren Feinaufspaltung des Signals durch die $^3\text{J}_{\text{PH}}$ -Kopplung in der Z-Form.

b) von den Autoren nicht zugeordnet

3.5.2. Umsetzung von 1,3-Diamino-2-phosphaallylsalzen mit Natriumdiethylphosphit und Natriumdiphenylphosphinit

18Cl und 22Cl setzen sich mit Natriumdiethylphosphit vollständig zu 75 bzw. 76 um (Versuche 95 und 96, Gleichung <40>). Beide weisen sich im ^{31}P -NMR-Spektrum durch ein AB-Spinsystem aus.



Die C,H,N-Analyse von 75 bestätigt das 1:1-Addukt. Das Produkt 86 aus der Umsetzung von 25Cl mit Natriumdiethylphosphit könnte ebenfalls in dieser Form vorliegen.

3.5.2.1. NMR-Spektren der Aminophosphaalkene

Die ^{31}P -NMR-Verschiebungen von 75, 76 und 86 sind zwar unterschiedlich, doch befinden sie sich jeweils im selben Bereich wie das 2-Phosphaallylsalz oder das am Phosphor phenylsubstituierte Phosphaalken 39, 64, 67, 70 mit gleichen Substituenten am sp^2 -Kohlenstoff (Tabelle 36).

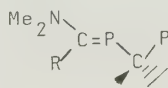
Tabelle 36: ^{31}P -NMR-Vergleich der Phosphaalkene 75, 76 und 86 mit P-phenylsubstituierten Phosphaalkenen und mit 2-Phosphaallylsalzen.

	R = NMe ₂	$\delta^{31}\text{P}$ H	Ph
R(Me ₂ N)C=P-C(NMe ₂)R-PO(OEt) ₂	13	32	126
R(Me ₂ N)C=P-Ph	28 ^a	70 (E) ^b	86 ^c
R(Me ₂ N)C=P-C(NMe ₂)R ⁺	-21	42	113

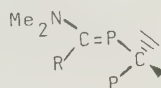
a) [64]; b) [67,70]; c) R = Me, [39].

Die PP-Kopplung des AB-Systems von 75, 76 und 86 ist zu klein für eine direkte PP-Kopplung; es muß sich mindestens ein Atom zwischen den beiden koppelnden Phosphoratomen befinden. Die PP-Kopplungen variieren zwar von 30 - 104 Hz, doch legen die ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren (siehe unten) eine gleiche Struktur nahe.

Die große Differenz der PP-Kopplungen in 76 und 75 könnte auf sterische Gründe zurückzuführen sein. Dazu sollen die beiden Rotameren A und B betrachtet werden, in denen der Phosphorylphosphor in der Phosphaalkenebene liegt.



A



B

Einer allgemeinen Erfahrung entsprechend [48] sollte die PP-Kopp-

lung in A größer sein als in B. Aufgrund des Raumbedarfs von R sollte für R = Ph Form A stärker besetzt sein als für R = H und womöglich auch für R = NMe₂.

Zur Größe einer =P-C-P(V)-Kopplung liegen bisher noch keine Vergleichsdaten vor.

Im ¹³C-NMR-Spektrum geben sowohl der sp²- als auch der sp³-Kohlenstoff von 75 und 76 ein Doppeldublett mit zwei unterschiedlichen PC-Kopplungen.

Die CPCP-Kopplung in 76 ist doppelt so groß wie diejenige in 75. Dies könnte ebenfalls als Hinweis auf das Überwiegen unterschiedlicher Konformerer gewertet werden.

Für die ipso-Kohlenstoffe in 76 findet man zwei ¹³C-NMR-Signale, die durch Kopplung mit dem zweifach koordinierten Phosphor zum Dublett aufgespalten sind. Das eine zeigt eine Verbreiterung, die vermutlich durch die Kopplung mit dem Phosphorylphosphor verursacht wird.

Für die N-Methylgruppen erhält man im ¹³C- und ¹H-NMR-Spektrum von 75 und 76 nur zwei Signalgruppen statt der erwarteten drei. Dies ist mit der vorgeschlagenen Struktur vereinbar, wenn man annimmt, daß die in 18 und 22 bestehende Rotationshinderung um die Me₂N-C-Bindung durch die Ausbildung der isolierten P=C-Doppelbindung abgenommen hat. Für diesen Fall sollten die N-Methyl-Kohlenstoffe nur ein Signal mit gemittelter PC-Kopplung zeigen. Zum Vergleich können die 2-Dimethylamino-phosphaalkene von Becker [48,67] und Oehme [66] herangezogen werden. Diese besitzen erst bei tiefer Temperatur im ¹³C-NMR-Spektrum zwei Signalgruppen für die N-Methylkohlenstoffe. Bei Raumtemperatur oder höher wird nur ein Dublett mit gemittelter PC-Kopplung beobachtet.

Tabelle 37: ^{31}P -NMR-Daten der Aminophosphaalkene

$(\text{Me}_2\text{NR})_2\text{C}=\text{P}-\text{C}(\text{RR}'\text{NMe}_2)$ 75 - 79, 84, 85, 89 und 90 (Kopplungen J in Hz).

Verbindung	R	R'	$\delta^{31}\text{P}$	$\delta^{31}\text{P}(\text{R}')$	$^2\text{J}_{\text{PP}}$
<u>75</u> a, f	H	$\text{PO}(\text{OEt})_2$	30.0	24.8	34.6
b			31.9	26.9	30.1
c			35.3	24.3	22.3
<u>77</u> a	H	PPh_2	39.1	-15.7	104.7
<u>78</u> d	H	SnPh_3	53.2		
e			56.1		
<u>89</u> d	H	CN	52.7		
<u>90</u> d	cHex	CN	101.1		
<u>76</u> a	Ph	$\text{PO}(\text{OEt})_2$	125.9	28.2	104.7
b			126.2	29.2	104.1
<u>84</u> d	Ph	CN	128.2		
<u>85</u> a	NMe	$\text{PO}(\text{OEt})_2$	12.9	31.9	65.9

a) in MeCN/THF; b) in CDCl_3 ; c) in Et_2O ; d) in MeCN; e) in THF; f) Zuordnung erfolgte aufgrund der ^1H -gekoppelten Signale; Signal spaltet stärker auf als g).

Das Formylproton von 75 besitzt wie in 18 im ^1H -NMR-Spektrum kleine PH-Kopplung und befindet sich somit trans zum freien Elektronenpaar am Phosphor (vgl. Kapitel 1.3.2.). Das Proton am sp^3 -Kohlenstoff zeigt die für die Gruppierung $(\text{EtO})_2\text{P}(\text{O})\text{-CH}$ typische PH-Kopplung [154] von 22 Hz.

Die NMR-Daten von 75 und 76 werden in Tabelle 38 und 39 denen von 18 und 22 und weiteren Vergleichsverbindungen gegenübergestellt.

Beim Übergang vom 2-Phosphaallylsalz zum Phosphaalken erfährt der sp^2 -Kohlenstoff leichten Hochfeldshift, gleichzeitig wächst die P=C-Kopplung stark an. Hier wirkt sich die Zunahme der Elektronendichte am sp^2 -Kohlenstoff aus. Eine ähnlich große P=C-Kopplung findet man im Cyanphosphaalken von Zwaschka [30,75]. Die Kopplung des zweifach koordinierten Phosphors zum tetrakoordinierten Kohlenstoff ist etwas kleiner als die PC-Kopplung in 18 bzw. 22.

Die ^1H -NMR-Signale der N-Methylprotonen in 75 liegen weiter im Hochfeld als in 18. Die PH-Kopplung des Protons am doppelt gebundenen Kohlenstoff in 75 nimmt gegenüber derjenigen in 18 um die Hälfte zu.

Das Strukturelement $(\text{Me}_2\text{N})\text{HC=P-}$ von 75 weicht in seinen ^1H - und ^{13}C -NMR-Daten nur wenig von denen des Dimethylaminomethylenphosphans von Becker [48] ab (Tabelle 39). Dies ist eine weitere Bekräftigung der vorgeschlagenen Struktur.

Tabelle 38: Vergleich der ^1H - und ^{13}C -NMR-Daten von 75 und 76 mit 18 und 22 (in CHCl_3 ; Kopplungen in Hz).

Kern	Zuordnung	<u>18</u>		<u>75</u>		<u>22</u>		<u>76</u>	
		$\delta \text{ X}$	J_{PX}	$\delta \text{ X}$	J_{PX} $J_{\text{P(0)X}}$	$\delta \text{ X}$	J_{PX}	$\delta \text{ X}$	J_{PX} $J_{\text{P(0)X}}$
^1H	=CH	10.3	9.7	8.26	12.9				
	NMe	3.23	1.5	2.87	6.7	3.18	2.9	2.77	3.4
	NMe	3.46	1.2	2.97	3.5 ^b	3.83	2.5	2.73	-
	OCH ₂			4.12 ^a	7.6 ^b			1.26	4.2 - 3.9
	CMe ₂			1.29				0.99	
^{13}C	C=P	196.5	54.0	191.1	89.4	204.2	69.6	197.6	77.3
	PCP				10.3				20.2
					65.3				63.8
					150.6				117.2
	C-i						5.1	139.8	8.1
	C-i							140.7	2.2
	NMe				17.6			41.3	18.3
	NMe	41.8	21.5	43.5	-	46.5	27.1	42.4	5.1
	OCH ₂	49.3	1.5	62.3	11.7	45.9	-	62.1	8.1
				7.3					4.4
	OCH ₂							60.4	6.1
	CCMe			16.5 ^c	5.1			15.6 ^c	3.0
								15.3 ^c	5.9
									5.9

a) zwei ABM_3X -Systeme, gemittelte Verschiebung; b) $J_{\text{P(0)H}}$; c) $J_{\text{P(0)C}}$.

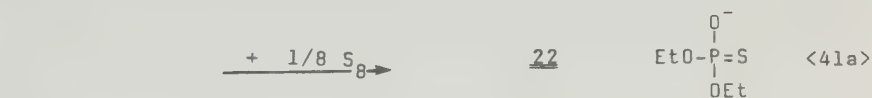
Tabelle 39: Vergleich der ^1H - und ^{13}C -NMR-Daten von 75 mit 18 und weiteren Vergleichsverbindungen (in CDCl_3 ; Kopplungen J in Hz).

Kern	Zuordnung	$\text{Me}_2\text{N}^+ \text{C}=\text{P}(\text{NMe}_2) \text{C}(\text{H})_2$ <u>18</u>	$\text{Me}_2\text{N} \text{C}=\text{P}(\text{NMe}_2) \text{C}(\text{H})_2$ <u>75</u>	$\text{Me}_2\text{N} \text{C}=\text{P}(\text{OEt})_2$ <u>48</u>	$\text{PhHC}(\text{O})\text{NH}-\text{C}(\text{O})\text{P}(\text{OEt})_2$ <u>153</u>
^1H	$=\text{CH}$ $-\text{CH}$ NMe NMe	δX 10.31 3.5 3.2	δX 8.26 3.59 2.97 2.87	δX 8.71 ^a 2.47 ^b 2.54 ^b	δX 5.6
^{13}C	$\text{C}=\text{P}$ PCP NMe NMe	196.5 54.0 49.3 41.8	191.1 89.4 65.3 43.5 43.5	187.5 48.0 46.8 ^c 40.2	145.8 ^d
		9.7 1.2 1.5	12.9 22.6 3.5 6.7 0.6	14.9 3.3 4.3	22
		21.5	17.6	21.3	

a) Reinsubstanz; b) bei -50°C ; c) bei -10°C ; d) [151]: $(\text{Me}_3\text{SiO})_2\text{P}(\text{O})\text{CH}(\text{NMe}_2)\text{P}(\text{O})(\text{OSiMe}_3)_2$.

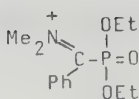
3.5.2.2. Reaktionen der Aminophosphaalkene

Setzt man der Lösung von 76 Schwefel zu, so erhält man in exothermer Reaktion die ^{31}P -NMR-Signale von 22 und vom Thiophosphorsäure-0,0-diethylester (Versuch 97, Gleichung <41a>). Bei Zugabe von Wasser zu 76 (Versuch 98) sind die Produkte 22 und Phosphorigsäurediethylester (Gleichung <41b>). In beiden Fällen ist der Farbumschlag zur charakteristischen orangen Farbe des 2-Phosphaallylkations 22 zu beobachten.



Die Reaktion von 76 mit Schwefel oder Wasser, in der man 22 zurückerhält, spricht ebenfalls für den obigen Strukturvorschlag. Der unter Carbenabspaltung verlaufende Angriff des Phosphits am Phosphor von 22 kann damit ausgeschlossen werden.

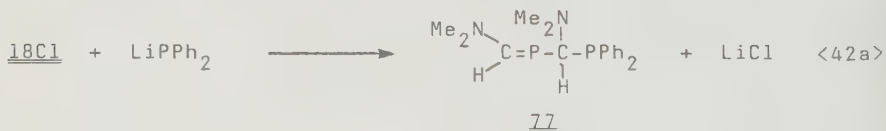
76 verändert sich langsam unter Bildung eines Singulett bei $\delta^{31}\text{P} = 21.9$, dem aufgrund des im Abschnitt 3.5.2.1. diskutierten analog 87 und 88 versuchsweise die Struktur 89 zugeschrieben werden kann, sowie eines nicht identifizierten AB-Systems mit einer PP-Kopplung von 33 Hz (Versuch 96), das sich durch die Zugabe von Schwefel nicht ändert.



89

3.5.3. Umsetzung von 2-Phosphaallylsalzen mit Lithiumdiphenylphosphid

Setzt man 18Cl mit Lithiumdiphenylphosphid im Verhältnis 1:1 bei Raumtemperatur um, so beobachtet man im ^{31}P -NMR-Spektrum das AB-System von 77 (Versuch 99, Gleichung 42a). Der A-Teil (zweifach koordinierter Phosphor) spaltet durch ^1H -Kopplung in ein Doppel-doublett mit kleinen Kopplungen auf. Es befinden sich also noch beide Protonen aus 18 im Phosphaalken 77.



Bei Zugabe von Schwefel wird in exothermer Reaktion 18 zurückerhalten (Versuch 99).

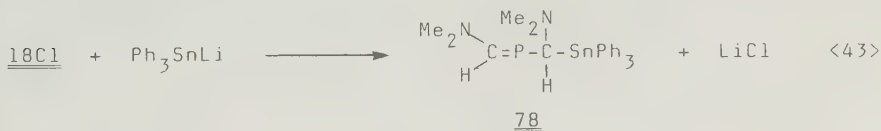
Da die PP-Kopplung mit 105 Hz zu klein für eine direkte PP-Kopplung ist, sollte hier wieder eine C-Addition des Nucleophils stattgefunden haben. Dafür spricht auch die Schwefelung von 77, bei der, ähnlich wie bei 76, das 2-Phosphaallylkation 18, vermut-

lich als Dithiophosphinat, zurückerhalten wird. Nach dem im Abschnitt 3.4.2.1. diskutierten Einfluß der Struktur auf die PP-Kopplung ist anzunehmen, daß 77 hauptsächlich in der Form A vorliegt.

3.5.4. Umsetzung von 2-Phosphaallylsalzen mit Lithiumtriphenylstannid

Aus der 1:1-Umsetzung von 18Cl mit Lithiumtriphenylstannid erhält man innerhalb 5 Minuten als einziges phosphorhaltiges Produkt eine Verbindung 104 mit einem ^{31}P -NMR-Signal bei $\delta = 56.4$, das Zinn-Satelliten aufweist (Versuch 100, Gleichung <43>).

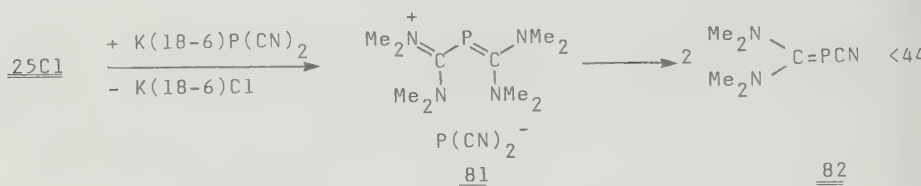
Die Größe der Phosphor-Zinn-Kopplung schließt eine Addition am Phosphor aus, da die direkte ^{31}P - ^{119}Sn -Kopplung im allgemeinen über 800 Hz liegt [12,20]. Die NMR-Daten legen ein 75 analoges C-substituiertes Phosphaalken 78 nahe.



25Cl tauscht mit Lithiumtriphenylstannid lediglich das Anion aus (Versuch 101). In diesem Fall reicht die vergleichsweise geringe Nucleophilie des Stannids nicht aus, um den elektronenreichen sp^2 -Kohlenstoff in 25Cl anzugreifen.

3.5.5. Umsetzungen von 2-Phosphaallylsalzen mit Cyanid

Cyanid sollte, ähnlich wie Phosphit, in der Lage sein, einen oder zwei Carbenreste aus 2-Phosphaallylsalzen unter Bildung von Cyanphosphaalken und auch Dicyanphosphid zu verdrängen. Diese erwarteten Produkte sind aus der Arbeit von Zwaschka [30,75] bekannt. Die ersten Cyanphosphaalkene entstanden aus einem Phosphamethincyanin-Kation und dem Dicyanphosphid-Anion durch Ligandenaustausch.



Es wurde versucht, die 2-Phosphaallylkationen im gleichen Sinne zur Reaktion zu bringen. Nach Zusammengeben von 25Cl und Kalium(18-6)dicyanphosphid in Tetrahydrofuran konnte aber kein analoges Salz 81 isoliert werden. Nach 4 Tagen Erhitzen des Reaktionsgemisches auf 50 - 60°C waren nur 9% von 25Cl zu 82 umgesetzt worden (Versuch 102, Gleichung <4>). 26BF₄ ergab mit Kalium(18-6)dicyanphosphid auch nach Erhitzen kein Cyanphosphaalken 83 (Versuch 103).

Einen besseren Weg zu Cyanphosphaalkenen stellt die Umsetzung von 2-Phosphaallylsalzen mit Cyanid dar. Er umgeht zudem die aufwendige Darstellung des Kalium(18-6)dicyanphosphids.

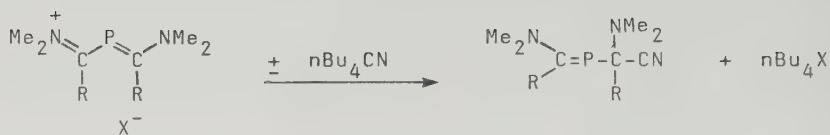
Allerdings war die Umsetzung von 25Cl mit Kaliumcyanid nicht erfolgreich und bei der Umsetzung mit K(18-6)CN entstanden keine definierten Produkte (Versuch 104). Tetrabutylammoniumcyanid

dagegen erwies sich als geeignet. Es wurde im Verhältnis 1:1 mit den 2-Phosphaallylsalzen 25Cl, 26Cl, 26BF₄, 22Cl, 18BF₄, 20Cl und 19BF₄ in Acetonitril zur Reaktion gebracht (Versuche 105 - 107 und 109 - 112).

26Cl (Versuch 106) oder 26BF₄ (Versuch 107) setzt sich mit einem Äquivalent Tetrabutylammoniumcyanid innerhalb 2 d vollständig zum Cyanphosphaalken 83, mit zwei Äquivalenten zu Dicyanphosphid als Hauptprodukt um (Versuch 108). Es reagiert damit analog den Phosphit-Umsetzungen (Gleichung <45>; siehe Abschnitt 3.5.1.).

25Cl ergibt auch nach 11 Stunden bei 60 - 70°C nur zu einem kleinen Teil (12%) mit Cyanid das Cyanphosphaalken 82 (Versuch 105).

In der Umsetzung von 22Cl mit Tetrabutylammoniumcyanid tritt neben dem Cyanphosphaalken 84 eine Zwischenstufe 85 auf, die nach Erhitzen verschwindet (Versuch 109). 85 könnte aufgrund seiner ³¹P-NMR-Signallage (vgl. Tabelle 37) ein Cyanoalkylphosphaalken aus der C-Addition des Cyanids an das 2-Phosphaallylsalz 22Cl darstellen (Gleichung <45>). Die Addition des Cyanids an den Kohlenstoff zu 85 geht offensichtlich schneller vor sich als die Substitution am Phosphor zu 84. Da es aber dort keine Rückreaktion gibt, kann sich die Zwischenstufe 85 nur vorübergehend in großer Menge bilden.



25X

85: R = Ph

26X*

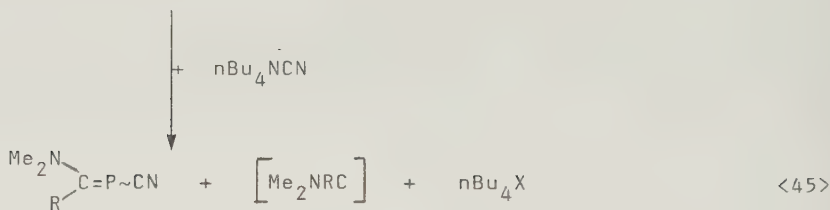
90: R = H

22X

91: R = cHex

18X

19X

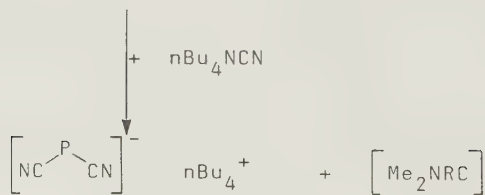


<45>

82: R = NMe₂

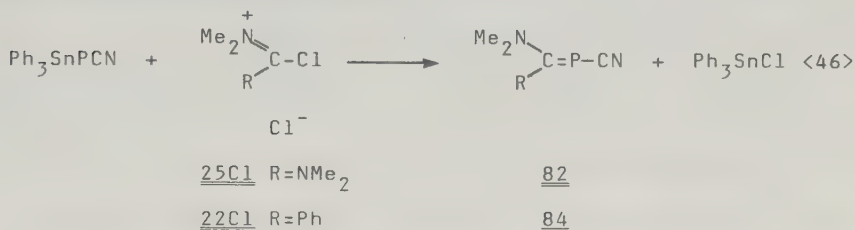
83*

84: R = Ph



*(CH₂NMe)₂C statt Me₂N(R)C

Die Identität der Cyanphosphaalkene konnte durch die gleichzeitig durchgeführten Umsetzungen Burgets [22] von Chlormethyleniminiumchloriden mit Triphenylstannylcyanphosphid (Gleichung <46>) gesichert werden .



Die Bildung des zum Teil auch in den 1:1-Umsetzungen beobachtbaren Dicyanphosphids kann auf zwei Wegen erfolgen. Zum einen kann Cyanid aus dem Cyanphosphaalken ein weiteres Carben verdrängen, wie die Reaktion von 26Cl mit überschüssigem Cyanid zeigt (Versuch 108), zum anderen ist eine Disproportionierung eines Cyanphosphaalkens in ein 2-Phosphaallylkation und ein Dicyanphosphid denkbar (Umkehrung von Gleichung <44>). Der weitere Weg des abgespaltenen Carbenrestes ist unbekannt. Mit der hier beschriebenen Umsetzung eröffnet sich ein weiterer Darstellungsweg zu den Cyanphosphaalkenen.

³¹P-NMR-Spektren

Das Cyanphosphaalken stellt formal eine hälftige Kombination aus 2-Phosphaallylkation und Dicyanphosphid-Anion dar. Im Vergleich zum $\delta^{31}\text{P}$ -Mittelwert der beiden Ausgangsverbindungen liegen die tatsächlich gefundenen Werte, wie diejenigen der Phosphorylphos-

phaalkene, etwas tieffeldverschoben. Die Abweichungen der diamino-substituierten Cyanphosphaalkene sind stets geringer als diejenigen der monoaminosubstituierten. In Tabelle 33 sind die berechneten und beobachteten Werte neben denen der Ausgangsverbindungen aufgeführt. Zum Vergleich wurden die schon bekannten Cyanphosphaalkene [30,75] mit in die Tabelle aufgenommen.

Die Reaktion von 18BF₄ (Versuch 110), 20Cl (Versuch 111) oder 19BF₄ (Versuch 112) mit Tetrabutylammoniumcyanid führt nicht zum Cyanphosphaalken.

Im ³¹P-NMR-Spektrum der Umsetzung von 19BF₄ beobachtet man, ebenso wie in dem der Umsetzung von 18BF₄ (neben nicht identifizierten Verbindungen) das Auftreten eines Signals 91 und 92, das zu einem Cyanoalkylphosphaalken aus dem C-Angriff des Cyanids gehören könnte (siehe Tabelle 37). Die Tatsache, daß die 2-Phosphaallylsalze 22Cl und 81Cl von allen weiteren in dieser Arbeit untersuchten Nucleophilen ausschließlich am Kohlenstoff angegriffen werden, bekräftigt diese Annahme.

Das ³¹P-NMR-Spektrum der Umsetzung von 19BF₄ mit Cyanid weist neben dem Signal 91 zwei weitere Signale auf, deren Verschiebung und PH-Kopplung mit denen von 94a und 94b aus der Reaktion von 19BF₄ mit Diethylphosphit übereinstimmen. Man kann daher annehmen, daß das Cyanoalkylphosphaalken 91 analog dem Phosphaalken 95 unter Aufnahme eines Protons in ein Z/E-Methylenphosphan sowie in ein Cyanmethyleniminiumsalz übergeht.

Die Größe der PCH-Kopplung im Cyanoalkylphosphaalken 90 kann Anhaltspunkte bezüglich der Stellung des Protons zum freien Elektronenpaar des Phosphors liefern (siehe auch Kap. 1.7.). Nach

der kleinen Kopplung von ca. 11 Hz zu schließen, steht das Proton überwiegend trans zum freien Elektronenpaar des Phosphors.

3.5.6. sonstige Basenumsetzungen

25Cl reagiert mit Methyllithium zu einer Vielzahl nicht identifizierter Verbindungen ab.

Die 2-Phosphaallylsalze 25Cl, 22Cl, 18Cl setzen sich nicht mit sekundären Aminen, Natriummethylat oder Kalium-t-butylat um. 25Cl reagiert in Ethanol nicht mit Natriumhydroxid. Von wäßriger Natronlauge dagegen wird es, ebenso wie 20Cl, zu nicht identifizierten Verbindungen abgebaut.

22Cl setzt sich in Acetonitril mit Natriumhydroxid erst bei Zugabe von Wasser um (Versuch 113). Man beobachtet dabei im ^{31}P -NMR-Spektrum zwei Signale mit $\delta = 87.2$ und $\delta = 22.8$, die versuchsweise den Phosphaalkenen $\text{Me}_2\text{N}(\text{Ph})\text{C}=\text{P}-\text{C}(\text{Ph})(\text{OH})\text{NMe}_2$ und $\text{Me}_2\text{N}(\text{Ph})\text{C}=\text{PH}$ zugeordnet werden.

Wie andere in diesem Kapitel erwähnte schwächere Basen greifen Hydrazine und Hydroxylamin an den Carbonyl-Kohlenstoff des 2-Phosphaallylsalzes an. Durch Substitution von Dimethylamin entstehen in der Folge die 1,2,4-Diazaphosphole 96 - 100 und 1,2,4-Oxazaphosphole. Sie sollen in einem eigenen Abschnitt (Kap. 4 und 5) beschrieben werden.

3.5.7. Einordnung der Umsetzungen mit Nucleophilen

Bei komplexchemischer Betrachtung läßt sich das 2-Phosphaallyl-

kation als P^+ -Zentralatom mit zwei (neutralen) Carbenliganden auffassen. Damit reiht es sich in die Familie der Phosphor(I)-Verbindungen ein, die aus einem P^+ -Zentralatom und zwei neutralen Liganden L oder zwei anionischen Liganden X oder einer Kombination aus beidem aufgebaut sind.



Diese Liganden können nucleophil gegen stärkere Liganden ausgetauscht werden. Dies ist insbesondere dann zu erwarten, wenn der verdrängte Ligand für sich existenzfähig ist wie z. B. PR_3 [20] oder CN^- [22]. In den vorstehend beschriebenen Substitutionen an 2-Phosphaallylkationen wird ein Carbenligand verdrängt. Das gelingt offenbar, wenn das Carben durch seine Substituenten stabilisiert wird. Dies trifft für die Carbenliganden in den Tetraamino-2-phosphaallylkationen 25 und 26 und, mit Einschränkung, auch für das 1,3-Diamino-2-phosphaallylkation 22 zu. In den 2-Phosphaallylkationen mit H- oder Alkylresten ist diese Voraussetzung nicht mehr gegeben. Die Substitution des Carbens unterbleibt; stattdessen erfolgt Addition des Nucleophils an den Kohlenstoff des Carbenliganden.

Beispiele eines Phosphor(I)-Komplexes mit einem P^+ -Zentralatom und zwei anionischen Liganden stellen das Dicyanphosphid [30] und die in diesem Kapitel und von Burget [22] beschriebenen Bis(phosphoryl)phosphide dar. Deren Reste lassen sich ebenfalls nucleophil verdrängen [22]. Unter Einbeziehung der Ergebnisse von Burget läßt sich eine Reihe steigender Ligandenstärke aufstellen.



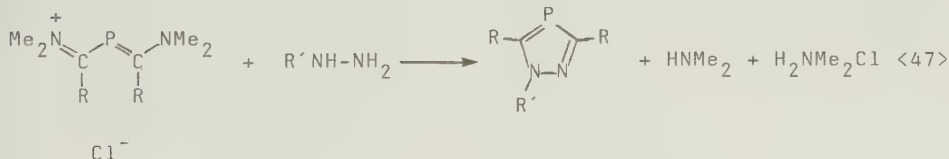
4. 1,2,4-Diazaphosphole

Die im vorstehenden Abschnitt beschriebenen Reaktionen mit Nucleophilen zeigen, daß der C-Angriff am 2-Phosphaallylsalz möglich ist und unter Umständen zu einer Substitution führt. Eine doppelte Substitution durch ein bifunktionelles Nucleophil würde zum Ring führen. Damit wäre das 2-Phosphaallylkation einsetzbar als CPC-Baustein in der Synthese von Heterocyclen, die durch die sonst sehr ergiebige Kondensation mit Phosphortrichlorid oder $\text{ClCH}_2\text{PCl}_2$ nicht zugänglich sind.

Als bifunktionelle Nucleophile bieten sich Hydrazine, Hydroxylamin, Amidine und Guanidine an.

4.1. Darstellung von 1,2,4-Diazaphospholen

Die 1:1-Umsetzung der 2-Phosphaallylchloride 18Cl, 19Cl, 20Cl, 22Cl und 24Cl mit Hydrazinen zu 1,2,4-Diazaphospholen (Nummerierung siehe Tabelle 40) folgt der Reaktionsgleichung <47> (Versuche 114 - 117).



18Cl

96: R = H

19Cl

97: R = cHex

20Cl

98: R = tBu

22Cl

99: R = Ph

24Cl

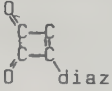
100: R = p-OMe-C₆H₄

Tabelle 40: Numerierung und ^{31}P -NMR-Daten der 1,2,4-Diazaphosphole

96a - 96 , 97a - 97c, 98a - 98d, 99a - 99d, 100b - 100c

Verbindung	R-3	R-5	R-1	$\delta^{31}\text{P}$	$J_{\text{PH(R-3)}}$	$J_{\text{PH(R-5)}}$	LM
<u>96a</u>	H	H	H	83.9	44.2		A
				82.9			B
				85.5			D
<u>96b</u>	H	H	Me	92.6			C
				92.3	47.5	39.7	A
				92.0	48.3	40.3	E
<u>96c</u>	H	H	Ph	99.4	47.2	39.3	C
				98.4	47.3	39.9	F
<u>96d</u>	H	H	p-NO ₂ - C ₆ H ₄	103.5	47.3	38.5	G
<u>96e</u>	H	H	2'-Py- ridyl	97.5	46.9	41.3	C
				97.2	47.2	39.1	H
<u>96f</u>	H	H	Me ₂ -diaz	97.2	47.6	39.9	C
<u>96g</u>	H	H	Me ₂ C(OEt)				
<u>96h</u>	H	H	Me ₂ NCH(OMe)	93.6	47.3	39.9	C
<u>96i</u>	H	H	HN=CMe	82.0	44.6		I
<u>96k</u>	H	H	HMeNC(O)	100.9	46.6	40.8	A
<u>96l</u>	H	H	MeC(O)	107.0	47.0	40.2	K
<u>96m</u>	H	H	PhC(O)	102.1	47.7	40.3	D
				103.6	46.9	40.1	H
<u>96n</u>	H	H	p-NO ₂ - C ₆ H ₄ C(O)	108.0	46.6	39.7	A
<u>96o</u>	H	H	p-OMe- C ₆ H ₄ C(O)	100.6	46.8	40.6	I

Fortsetzung von Tabelle 40:

Verbin- dung	R-3	R-5	R-1	$\delta^{31}\text{P}$	$J_{\text{PH(R-3)}}$	$J_{\text{PH(R-5)}}$	LM
<u>96p</u>	H	H		111.9 114.1	45.7 46.1	40.3 39.5	A C
<u>96q</u>	H	H	C(O)C(O)	114.8 116.8	46.4 46.9	38.4 38.6	G C
<u>96r</u>	H	H		113.1	45.6 117.1	39.6	A
<u>96s</u>	H	H	C(O)C(O)Cl	119.1	46.6	38.1	G
<u>96t</u>	H	H	SiMe ₃	92.1	49.5	42.0	A
<u>96u</u>	H	H	Ph ₂ P=S	98.3	47.5	41.2	A
<u>96v</u>	H	H	Tos	104.2	47.3	39.7	A
<u>d₁-96c</u>	H	D		95.8	47.7		K
<u>107</u>	H	Me	Me	92.3	45.4		A
<u>97a</u>	cHex	cHex	H	66.3	5.5		C
<u>97b</u>	cHex	cHex	Me	75.9	7.3		C
<u>97c</u>	cHex	cHex	Ph	78.4	7.3		L
<u>98a</u>	tBu	tBu	H	63.9 65.4 67.8 72.2			A B C I
<u>98b</u>	tBu	tBu	Me	82.0 82.3 83.2 85.1			A B C I

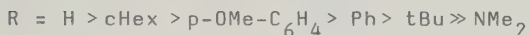
Fortsetzung von Tabelle 40:

Verbin- dung	R-3	R-5	R-1	$\delta^{31}\text{P}$	$J_{\text{PH(R-3)}}$	$J_{\text{PH(R-5)}}$	LM
<u>98c</u>	tBu	tBu	Ph	96.0			C
				99.6			D
<u>98d</u>	tBu	tBu	PCl_2	100.2			D
<u>99a</u>	Ph	Ph	H	74.3			A
				74.3			B
				74.2			D
				71.3			L
<u>99b</u>	Ph	Ph	Me	89.5			A
				89.3			B
				89.9			M
<u>99c</u>	Ph	Ph	Ph	95.8			D
				95.1			I
<u>99d</u>	Ph	Ph	MeC(O)	110.1			N
<u>100a</u>	p-MeO-	p-MeO-	Me	85.4			C
	C_6H_4	C_6H_4					
<u>100c</u>	p-MeO-	p-MeO-	Ph	89.5			L
	C_6H_4	C_6H_4					

A: CH_2Cl_2 ; B: CHCl_3 ; C: CDCl_3 ; D: Toluol; E: Hexan; F: CD_3OD ; G: Benzol; H: d_6 -Aceton; I: Chlorbenzol; K: CD_3CN ; L: CH_3CN ; M: C_6D_6 ; N: MeOH.

diaz: 1,2,4-Diazaphosphol.

Die Geschwindigkeit dieser Umsetzung hängt stark vom Hydrazin und vom 2-Phosphaallylsalz ab (siehe Tabelle 66). So reagiert unsubstituiertes Hydrazin und Methylhydrazin bei Raumtemperatur schon innerhalb weniger Minuten ab, Phenylhydrazin hingegen erst in Tagen [157]. Zum anderen nimmt die Reaktionsgeschwindigkeit mit den Resten am C1- und C3-Kohlenstoff in den 2-Phosphaallylsalzen in der Reihenfolge

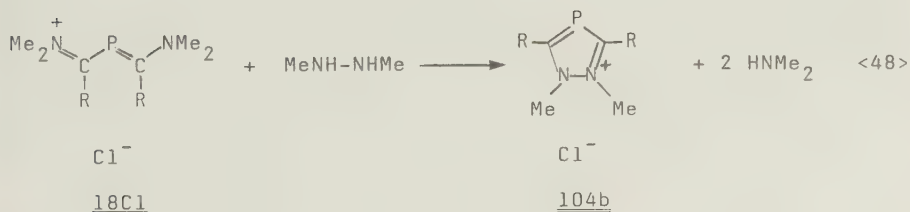


ab.

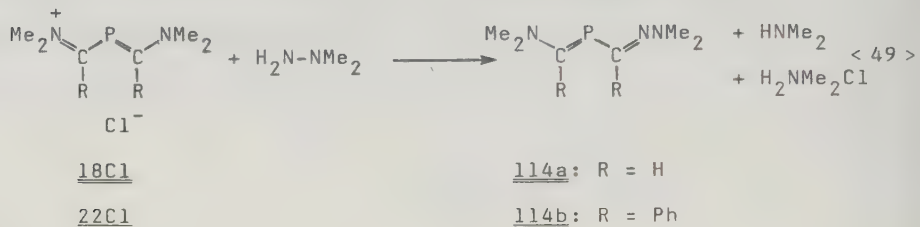
Die Tetraamino-2-phosphaallylsalze 25Cl und 26Cl setzen sich selbst mit Methylhydrazin unter Erhitzen nicht um.

Auch mit Hydraziniumsalzen gelangt man zu 1,2,4-Diazaphospholen; allerdings benötigt man dazu höhere Reaktionstemperaturen (Versuch 118) oder die Zugabe einer äquimolaren Menge Triethylamin (Versuch 119).

18Cl setzt sich mit 1,2-Dimethylhydrazin leicht zum 1,2-Dimethyl-1,2,4-diazaphospholiumchlorid 104b um (Versuch 120, Gleichung <48>).



Die zum Vergleich untersuchte Umsetzung von 22Cl und 18Cl mit 1,1-Dimethylhydrazin führt wahrscheinlich zum Dimethylhydrazon eines Acylphosphaalkens 114 (Versuche 121 und 122; Gleichung <49>).

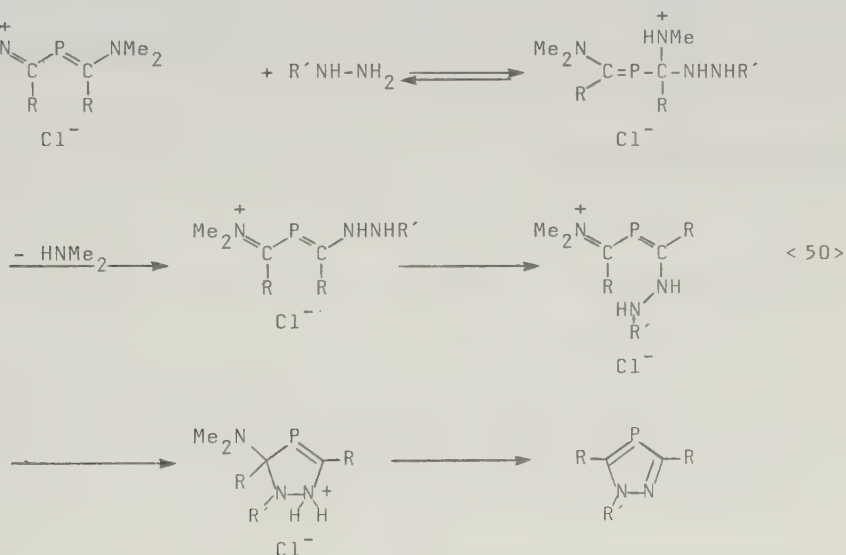


In den langsam verlaufenden Umsetzungen von 18Cl und 22Cl mit Arylhydrazinen zu N-Aryl-1,2,4-diazaphospholen beobachtet man in den

Tabelle 41: $\delta^{31}\text{P}$ und PH-Kopplungen (in Hz) der bei der 1,2,4-Diazaphosphol-Synthese auftretenden Zwischenstufen.

2-Phospha- allylsalz	R'NHNH ₂ R'	$\text{Me}_2\text{N}^+ \text{---} \text{C} \text{---} \text{P} \text{---} \text{C} \text{---} \text{NHNHR}'$ $\delta^{31}\text{P}$ $^2J_{\text{PH}}$	$\text{Me}_2\text{N} \text{---} \text{C} \text{---} \text{P} \text{---} \text{C} \text{---} \text{NHNHR}'$ $\delta^{31}\text{P}$ $^2J_{\text{PH}}$
<u>18Cl</u>	Ph	50.8 (d) 6.4	28.5 (d) 13.5
<u>18Cl</u>	2'-Pyridyl	48.9 (d) 11.1	30.8 (d) 14.8
<u>18Cl</u>	MeHNC=O	46.8 (d) 14.4	29.2 (d) 13.3
<u>22Cl</u>	Ph	102.9 -	36.2 -
<u>19Cl</u>	Ph	56.0 -	-25.8 (dd) 3.6
			1.9

^{31}P -NMR-Spektren neben dem Edukt- und Produktsignal das Auftreten von zwei Signalen (Tabelle 41), die im Laufe der Reaktion (das Tieffeldsignal zuerst) wieder verschwinden. Die Bildung der 1,2,4-Diazaphosphole erfolgt wahrscheinlich nach Gleichung <50> in mehreren Stufen, ähnlich denen, die auch für die Pyrazolsynthese aus 1,3-Dicarbonylverbindungen und Hydrazinen diskutiert werden [158].



Die Addition eines Nucleophils an den Kohlenstoff im 2-Phosphaallylkation und ein Additions-gleichgewicht wurden im vorigen Kapitel beschrieben. Aus dem C-Addukt kann durch Dimethylaminabspaltung ein 1-Hydrazino-3-dimethylamino-2-phosphaallylsalz entstehen, das nach den bei 18 gemachten Erfahrungen (Kapitel 1.3.2.) vorwiegend in exo/exo-Form vorliegen wird. Erst der Übergang in die exo/endo-Form ermöglicht den intramolekularen Angriff des Hydrazinorestes auf den anderen Kohlenstoff im 2-Phosphaallylkation unter Schließung zum Ring. Durch nochmalige

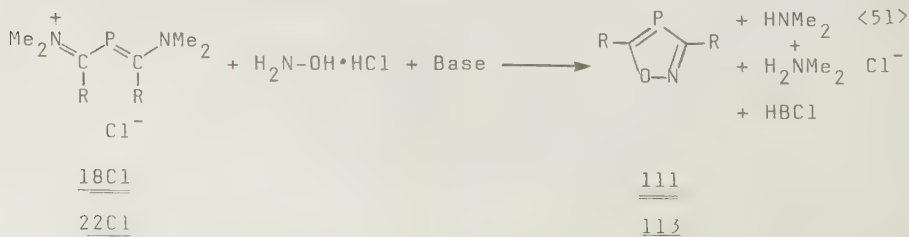
Dimethylamin- und durch HCl-Abspaltung wird schließlich das 1,2,4-Diazaphosphol gebildet.

Die Substitution von Dimethylamin in 2-Phosphaallylsalzen wird hier zum ersten Mal beobachtet. Über den Austausch einer Aminogruppe gegen eine stärker basische in Cyaninen wurde von Jutz und Scheibe berichtet [159].

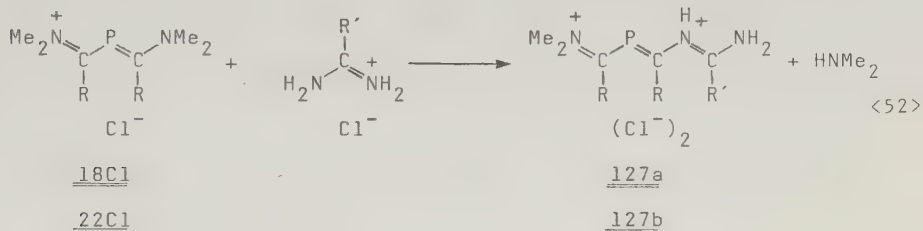
Von den erwähnten beiden intermediär auftretenden ^{31}P -NMR-Signalen wird das dem Edukt näher liegende dem 1-Hydrazino-2-phosphaallylsalz versuchsweise zugeordnet, das andere dem intramolekularen Addukt.

4.2. Darstellung von 1,2,4-Oxazaphospholen und weitere Versuche zur Heterocyclensynthese

Aus Hydroxylaminhydrochlorid erhält man nur mit 22Cl ein isolierbares 1,2,4-Oxazaphosphol 113 (Versuch 123, Gleichung <51>). Im ^{31}P -NMR-Spektrum wird zwar das Signal des unsubstituierten Oxazaphosphols 111 aus 18Cl beobachtet, hält sich aber nur für wenige Stunden in der Reaktionslösung (Versuch 124). Das auf anderem Weg darstellbare 3,5-Di-*t*-butyl-1,2,4-oxazaphosphol 112 [160] konnte nicht aus 20Cl und Hydroxylaminhydrochlorid erhalten werden.



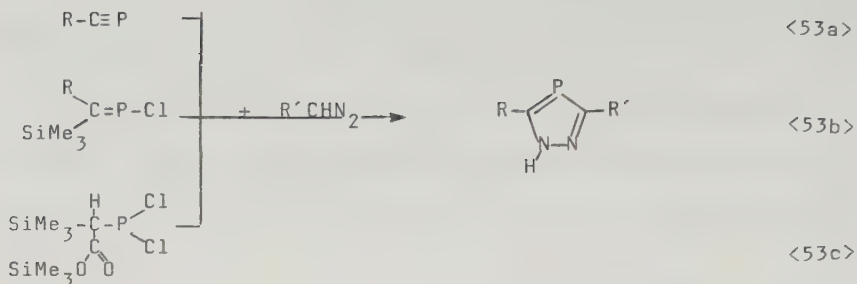
Die Umsetzung von 18Cl mit Acetamidiniumchlorid (Versuch 125) oder Benamidiniumchlorid (Versuch 126) führt nicht zum gewünschten 1,3,5-Diazaphosphinin. Man beobachtet jedoch im ^{31}P -NMR-Spektrum ein Signal bei $\delta \approx 40$, das einem 1-Amidinio-2-phosphallylsalz 116 angehören könnte (Gleichung <52>). Das ^{31}P -NMR-Spektrum der Reaktionslösung von 22Cl und Benamidiniumchlorid zeigt ein Signal mit $\delta = 90.5$ (Versuch 127). Auch hier bleibt die Reaktion offensichtlich auf der Stufe der einfachen Dimethylamino-Substitution stehen.



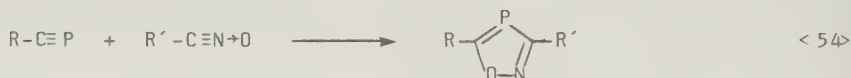
Während der experimentellen Durchführung dieser Arbeit wurden weitere Wege zu 1,2,4-Diazaphospholen erschlossen. Ein Weg führt über 1,3-dipolare Cycloaddition von Diazomethanen an Phosphaalkene [160 - 164]; Gleichung <53a>).

Die [3+2]-Cycloaddition von Diazoalkanen an Phosphaalkene unter anschließender Chlortrimethylsilan-Abspaltung ergibt ebenfalls 1,2,4-Diazaphosphole [165 - 167]; Gleichung <53b>).

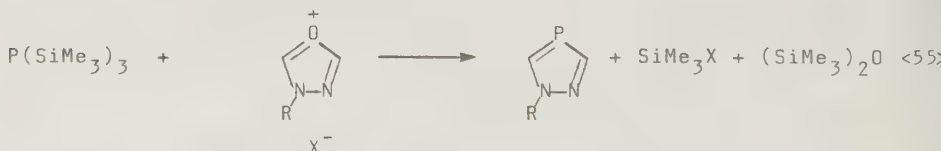
Eine weitere Arbeitsgruppe erhielt kürzlich 1,2,4-Diazaphosphole aus silylierten Ketenacetalen durch mehrstufige Umsetzung, zuletzt mit Ethyldiazoacetat ([168]; Gleichung <53c>).



1,2,4-Oxazaphosphole sind auch aus Phosphaalkinen und Nitriloxiden zugänglich [160-164, 166, 167]; Gleichung <54>).



Durch O/P-Austausch in 1,3,4-Oxadiazoliumsalzen mittels Tris(trimethylsilyl)phosphan werden ebenfalls 1,2,4-Diazaphosphole erhalten ([169]; Gleichung <55>).



4.3. Eigenschaften der 1,2,4-Diazaphosphole

Die 1,2,4-Diazaphosphole 96 - 100 enthalten ein C-P=C-Strukturelement. Daraus ergeben sich von den bisher bekannten Diazaphospholen abweichende Eigenschaften und ein entsprechend abweichendes Reaktionsverhalten. In den 1,2,4-Diazaphospholen liegt zwar formal noch immer ein 1,3-Diamino-2-phosphaallyl-System vor; doch bringt der Ringschluß einen wesentlichen Wandel mit sich: die Farbe verblaßt, der Einfluß von R auf $\delta^{31}\text{P}$ sinkt. Die PH-Kopplung über zwei Bindungen steigt beträchtlich, entsprechend einem Übergang von der endo/endo-Stellung (siehe Kap. 1.3.2. und 1.6.) des Wasserstoffs in 18 zur ringbedingten exo/exo-Stellung in 3,5-unsubstituierten 1,2,4-Diazaphospholen.

Die Tieffeldlage der ^1H -NMR-Signale der C-ständigen Ringprotonen in 96 weist auf die cyclische Delokalisierung hin.

1,2,4-Diazaphosphole sind farblose bis gelbliche Öle oder Festkörper. Alle flüchtigen 1,2,4-Diazaphosphole besitzen einen belästigenden, unangenehmen Geruch. Schon kleine, gerade wahrnehmbare Mengen in der Atemluft verursachen Kopfschmerz.

1,2,4-Diazaphosphole sind beständige, wenig oxidations- und, bis auf 1-Acyl-1,2,4-diazaphosphole, wenig hydrolyseempfindliche Verbindungen. N-Alkyl- oder -Aryl-1,2,4-diazaphosphole lösen sich in allen gängigen organischen Lösungsmitteln. N-unsubstituierte 1,2,4-Diazaphosphole hingegen lösen sich ausgezeichnet in Wasser, HMPT und vielen anderen polaren Lösungsmitteln, schlecht aber in Ethern und Kohlenwasserstoffen.

Es erscheint untersuchenswert, ob 1,2,4-Diazaphosphole wie 1,2,4-Triazole fungizide Wirkung zeigen.

4.4. N-Alkyl- und -Aryl-1,2,4-Diazaphosphole

4.4.1. ^{31}P -NMR-Spektren

Die ^{31}P -NMR-Signale der 1,2,4-Diazaphosphole liegen sehr viel weiter im Hochfeld als die aller anderen bekannten Diazaphosphole. Sie belegen den im Vergleich zu den 2-Phosphaallylsalzen relativ kleinen Bereich von $\delta = 65 - 120$ (Tabelle 40 und 42). Der Einfluß der Reste auf $\delta^{31}\text{P}$ hat deutlich abgenommen; sie bewirken etwa in der Reihenfolge $\text{R} = \text{H}, \text{Ph}, \text{tBu}, \text{p-OMe-C}_6\text{H}_4, \text{cHex}$ eine Hochfeldverschiebung.

Einen Einfluß in ähnlicher Größe übt der Rest am N(1)-Stickstoff aus: In der Reihenfolge $\text{R} = \text{Acyl}, \text{Ph}, \text{Me}, \text{SiMe}_3, \text{H}$ wandert $\delta^{31}\text{P}$ zu höherem Feld.

Die ^{31}P -NMR-Verschiebung der 1,2,4-Diazaphosphole liegt im Bereich von Aza- und Benzazaphospholen [78,172], deren ^{31}P -NMR-Signal auf gleiche Weise durch Variation des Restes in 2-Stellung beeinflusst wird (Tabelle 43).

Die ^{31}P -NMR-Signale der C-3,5- unsubstituierten 1,2,4-Diazaphosphole 96b - 96 sowie die der 3,5-Dicyclohexyl-1,2,4-diazaphosphole 97b und 97c werden durch PH-Kopplung über zwei bzw. drei Bindungen mit zwei verschiedenen Protonen zum Doppeldublett aufgespalten. Die große $^2\text{J}_{\text{PH}}$ -Kopplung zeigt die ringbedingte cis-Stellung des Wasserstoffs zum freien Elektronenpaar des Phosphors an (vgl. Kapitel 1.3.2.). Im Prinzip gilt das auch für die $^3\text{J}_{\text{PH}}$ -Kopplung [48,112].

Diazaphospholen (in CDCl₃; Kopplungen J in Hz).

R-3	R-5	R-1	$\delta^{31}\text{P}$	$J_{\text{PH}}(\text{R}-3/\text{R}-5)$	$\delta^{13}\text{C}$	$J_{\text{PC}}(\text{R}-3/\text{R}-5)$	Lit.
H	tBu	H	77.4	43.6/-	160.8 190.0	59.1 61.3	[162]
H	Ph	H	81.4	40.0/-			[165]
Ph	H	Me	86.8	-/39	176.4 170.9	56.0 49.4	
Ph	H	Ph	92.8		178.9 155.2	59.7 51.8	
Ph	Me	Et	87.7		176.3 169.8	55.7 48.4	
Ph	Me	Ph	90.1		176.9 172.0	56.8 50.4	
Ph	Me	Me	87.4		179.2 158.3	58.2 52.3	
tBu	Ph	Ph	86.6		190.4 174.4	57.2 54.4	[161]
tBu	C(OMe) ₂	H	97.6		164.0 192.1	60.1 61.0	[161]
(MeO)CO	Ad	H	95.1		165.0 192.8	56.0 59.8	[164]

Ad = Adamantyl

4.4.2. ^1H -NMR-Spektren (Tabelle 44 - 47)

Die beiden Ringprotonen der 1,2,4-Diazaphosphole 96b - 96v kommen im ^1H -NMR-Spektrum bei tieferem Feld zu liegen als Phenylprotonen. Sie unterscheiden sich voneinander durch ihre Signallage, durch die $^2J_{\text{PH}}$ -Kopplung und durch ihre Signalbreite.

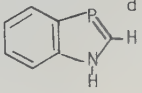
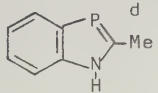
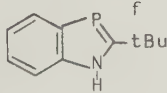
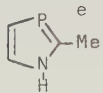
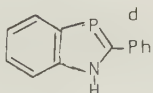
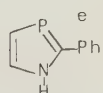
Das verbreiterte Dublett A zeigt stets die größere Kopplung zum Phosphor; das scharfe Dublett B mit meist gut erkennbarer Feinaufspaltung zu einem weiteren Dublett besitzt die kleinere Kopplung zum Phosphor. In Anlehnung an die bei Pyrazolen und 1H-1,2,4-Triazolen [170] getroffene Zuordnung kann man auch die Ringprotonen der 1,2,4-Diazaphosphole zur 3- oder 5-Position zuordnen.

Dublett A repräsentiert das Proton in 3-Position:

- a) In Pyrazolen erscheint das Signal des Protons in 3-Stellung durch die Quadrupol-Relaxation des benachbarten Stickstoffs vom Pyridintyp verbreitert [170], nicht aber das des 5-Protons. Dieselbe Ursache wird auch für die Verbreiterung des Dubletts A im 1,2,4-Diazaphosphol verantwortlich sein.
- b) Die Lage dieses Signals hängt wenig von den Resten am N-1 ab; das deutet ebenfalls auf die 3-Position hin.
- c) Bei der Lithiierung und anschließenden Methylierung von 96b zu 61 (siehe Kap. 5.2.2.) zeigt das verbliebene Ringproton das Erscheinungsbild von Dublett A. Da von Pyrazolen bekannt ist, daß die Lithiierung in 5-Position stattfindet [170] und für 1,2,4-Diazaphosphole Gleiches zu erwarten ist, sollte sich das verbliebene Ringproton in 3-Stellung befinden.

Dublett B wird dem Proton in 5-Position zugeordnet.

Tabelle 43: NMR-Vergleich der 2-Stellung in Azaphospholen mit der 5-Stellung in den 1,2,4-Diazaphospholen 96b, 97b und 99b (in Methanol; Kopplungen J in Hz).

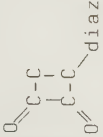
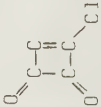
Verbindung	$\delta^{31}\text{P}$	J_{PH}	$\delta^1\text{H}$	$\delta^{13}\text{C}$	J_{PC}	$\delta^{13}\text{C}$	J_{PC}
	77.2	39.5	8.53 ^a	159.5	52.6		
	98.0	38.3	8.08	148.8 ^b	52.8		
<u>96b</u>	92.3 ^c	39.7	8.38	156.8	54.3		
	69.8	12.0					
				175.3	49.9		
	91.9	11		165.2 ^b	50.2		
<u>98b</u>	75.9	7.3		185.9	54.9		
	72.1	-					
	95.5	-		166.8 ^b	51.0	134.9	15.8
	124.4	10.9					
<u>99b</u>	89.5 ^c	-		175.5	49.1	133.2	18.3
						126.5	9.5

a) in CD_3OD ; b) in CDCl_3 ; c) in CH_2Cl_2 ; d) [172]; e) [78]; f, [160].

Tabelle 44: ^1H -NMR-Daten der 1,2,4-Diazaphosphole 96a - 96v (in CDCl_3 ; Kopplungen J in Hz).

Verb.	R	$\delta^1\text{H}(3\text{-H})$	$^2\text{J}_{\text{PH}}/$ $^4\text{J}_{\text{PH}}$	$\delta^1\text{H}(5\text{-H})$	$^2\text{J}_{\text{PH}}/$ $^4\text{J}_{\text{PH}}$	$\delta^1\text{H}(\text{R})$
<u>96a</u> ^a	H	8.84 (d)	43.7			12.11 (s)
<u>96a</u> ^a	b	8.79 (d)	44.9			
<u>96b</u>	Me	8.63 (d, br)	47.5	8.38 (dd)	39.7	4.12 (s)
<u>96c</u>	Ph	8.81 (d, br)	47.5	8.88 (dd)	39.3	7.73-6.63
b					0.9	
		8.87 (d, br)	47.1	9.21 (dd)	39.6	7.85-6.68
c					1.0	
		8.93 (d, br)	47.5	9.26 (dd)	39.5	8.10-7.19
					0.9	
<u>96d</u> ^c	p-O ₂ N- C ₆ H ₄	8.95 (d, br)	47.2	9.61 (dd)	38.8	8.44-8.11
d					0.9	
		8.79 (d, br)	47.5	8.54 (dd)	39.7	e
					1.0	
<u>96e</u>	2'-Pyridyl	8.82 (dd)	46.9	9.83 (dd)	41.3	8.45-7.44
					1.2	7.27-7.13

Verb.	R	$\delta^1\text{H}(3\text{-H})$	$\frac{2J_{\text{PH}}}{4J_{\text{PH}}}$	$\delta^1\text{H}(5\text{-H})$	$\frac{2J_{\text{PH}}}{4J_{\text{PH}}}$	$\delta^1\text{H}(\text{R})$
^c		8.93 (d, br)	46.9	9.92 (dd)	41.6	
<u>96f</u>	Me ₂ C-diaz	8.68 (dd)	47.5	8.46 (dd)	39.3	2.39 (s)
					0.9	
<u>96h</u>	Me ₂ N(MeO)CH	8.22 (d, br)	47.5	8.04 (d)	39.8	
<u>96i</u> ^f	HN=C(Me)	8.68 (d)	44.8			11.78(s), $\Delta_{1/2} = 4 \text{ Hz}$
<u>96k</u>	HMeNC(O)	8.63 (d)	46.8	9.47 (dd)	40.3	2.23 (s) ^h
<u>96l</u> ^b	MeC(O)	8.80 (d, br)	46.9	9.56 (dd)	40.1	2.77 (s)
					0.9	
<u>96m</u> ^c	PhC(O)	9.02 (dd, br)	47.1	9.82 (dd)	40.1	8.12-8.00
					1.2	7.74-7.47
<u>96n</u> ^g	p-NO ₂ - C ₆ H ₄ -C(O)	8.85 (dd)	47.5	9.76 (dd)	39.7	8.42-8.16
			0.9		1.1	

Verb.	R	$\delta^1\text{H}(3\text{-H})$	$\frac{2J_{\text{PH}}}{4J_{\text{PH}}}$	$\delta^1\text{H}(5\text{-H})$	$\frac{2J_{\text{PH}}}{4J_{\text{PH}}}$	$\delta^1\text{H}(\text{R})$
<u>96q</u>	$\text{C}(=\text{O})-\text{C}(=\text{O})$ diaz	8.69 (dd)	46.6	9.59 (dd)	38.7 0.9	
<u>96p</u>		9.09 (dd)	46.3 0.7	10.31 (dd)	39.4 0.7	
<u>96r</u>		9.07 (d)	48.9	8.86 (d)	41.9	
<u>96t</u> ⁱ	Me ₃ Si	8.86 (d, br)	48.6	8.90 (d)	42.5	0.25 (s)

a) gleicher Wert für 3- und 5-Stellung; b) in CD_3CN ; c) in d_6 -Aceton; d) in C_6D_6 ;

e) Signalgruppe überlagert mit C_6D_6 -Signal; f) in Chlorbenzol; g) in CD_2Cl_2 ; h) restliche

Signale nicht sicher entnehmbar; i) in CH_2Cl_2 .

diaz: 1,2,4-diazaphosphol

Tabelle 45: ^1H - und ^{13}C -NMR-Daten der 3,5-Di-*t*-butyl-1,2,4-diazaphosphole 98a - 98c (in CDCl_3 ; Kopplungen J in Hz).

Kern	Zuordnung	<u>98a</u> ^a	<u>98b</u>	<u>98c</u>
^1H	3-C-CH ₃	1.41 (d) 1.31 (d) ^b	1.46 (d)	1.88 (d)
	$^4J_{\text{PH}}$	0.9 0.7 ^b	1.7	1.7
	5-C-CH ₃		1.32 (d)	1.76 (d)
	$^4J_{\text{PH}}$		1.0	0.7
	NH	7.89 12.2 ^b		
	$\Delta_{1/2}$ (Hz)	68 85 ^b		
	NCH ₃		4.08 (s)	
	NPh			7.64 - 7.19
^{13}C	C-3	189.7 (d)	188.3(d)	183 (d)
	$^1J_{\text{PC}}$	60.8	59.2	55
	C-5		185.9 (d)	179 (d)
	$^1J_{\text{PC}}$		54.9	60
	3-C-CH ₃	35.2 (d)	35.6 (d)	35.2 (d)
	$^2J_{\text{PC}}$	14.7	16.5	14.8
	5-C-CH ₃		34.6	
	$^2J_{\text{PC}}$		14.7	
	3-C-CH ₃	31.9 (d)	31.1 (d)	31.2 (d)

Fortsetzung von Tabelle 45

	Zuordnung	<u>98a</u> ^a	<u>98b</u>	<u>98c</u>
	³ J _{PC}	6.6	10.4	11.9
	5-C-CH ₃		31.9 (d)	33.2 (d)
	³ J _{PC}		6.7	6.7
	NCH ₃		42.1 (s)	
	³ J _{PC}		1.2	
	NC-i			130.7 (d)
	³ J _{PC}			5.5

a) gleicher Wert für 3- und 5-Stellung; b) in d₆-DMSO.

Tabelle 46: ¹H- und ¹³C-NMR-Daten der 3,5-Diphenyl-1,2,4-diazaphosphole 99a - 99d (in CDCl₃; Kopplungen J in Hz).

Kern	Zuordnung	<u>99a</u> ^{a,c}	<u>99b</u> ^b	<u>99c</u>	<u>99d</u>
¹ H	Ph	7.86-7.71	8.32-8.20	8.04-7.95	8.05-7.33
		7.50-7.29	7.25-6.99	7.40-7.18	
	NH	11.90 (s)			
	Δ _{1/2}	21			
	NMe		3.39 (s)		

Fortsetzung von Tabelle 46

Kern	Zuordnung	<u>99a</u> ^{a,c}	<u>99b</u> ^b	<u>99c</u>	<u>99d</u>
^{13}C	$\text{C}(\text{O})\text{CH}_3$				2.87 (s)
	C-3	177.0 (d)	177.5 (d)	177.5 (d)	
	$^1\text{J}_{\text{PC}}$	53.4	56.4	57.2	
	C-5		175.5 (d)	175.4 (d)	
	$^1\text{J}_{\text{PC}}$		49.1	49.1	
	3-C-i	134.5 (d)	137.0 (d)	135.9 (d)	
	$^2\text{J}_{\text{PC}}$	18.6	19.8	19.8	
	5-C-i		133.2 (d)	132.6 (d)	
	$^2\text{J}_{\text{PC}}$		18.3	18.3	
	C-o	126.3 (d)	126.5 (d)		
	$^3\text{J}_{\text{PC}}$	9.8	9.5		
	C-m	129.2 (s)			
	C-p	129.1 (s)			
	Ph-C ^d		129.5-128.7	126.5-126.0	
	NCH_3		40.1 (d)		
	$^3\text{J}_{\text{PC}}$		1.5		
	NC-i			141.2 (s)	

a) gleicher Wert für 3- und 5-Stellung; b) in C_6D_6 ; c) in CD_3CN ; d) Zuordnung nicht entnehmbar.

Tabelle 47: ^1H -NMR-Daten von 97a und 100b; ^{13}C -NMR-Daten von 97b (in CDCl_3 ; Kopplungen J in Hz).

Kern	Zuordnung	<u>97a</u> ^a	<u>97b</u>	<u>100b</u>
^1H	cHex	2.27-1.21		
	Ph-H			7.90-7.78 ^a
	Ph-H			7.43-7.31 ^a
	OMe			3.81 (s)
	OMe			3.80 (s)
	NMe			3.02 (s)
^{13}C	C-3		185.0 (d)	
	$^1J_{\text{PC}}$		60.1	
	C-5		181.7 (d)	
	$^1J_{\text{PC}}$		54.2	
	3-C-i		41.0 (d)	
	$^2J_{\text{PC}}$		17.6	
	5-C-i		38.9 (d)	
	$^2J_{\text{PC}}$		12.5	
	NMe		37.9 (s)	
	cHex		34.9-25.2	

a) AA'BB'-System, nicht ausgewertet.

- a) Die Signallage von B reagiert empfindlich auf die Art des Restes am N-1: Akzeptorreste bewirken eine starke Tieffeldverschiebung von 0.8 bis 1.5 ppm (gegenüber dem als Standard dienenden 3,5-H-Signal von 96a: $\delta = 8.81$), Donorreste leichte Hochfeldverschiebung von 0.3 bis 0.4 ppm (siehe Tabelle 44).
- b) Im 1-(2'-Pyridyl)pyrazol erfährt das ^1H -NMR-Signal des dem Pyridyl-Stickstoff gegenüberliegenden Protons 5-H Tieffeldverschiebung gegenüber dem 1-Phenylpyrazol [170]. Dublett B von N-2'-Pyridyl-1,2,4-diazaphosphol 96d liegt gegenüber dem Dublett B in N-Phenyl-1,2,4-diazaphosphol 96c (Tabelle 44) ebenfalls weiter im Tieffeld. $\delta\ ^1\text{H}$ von 3-H unterscheidet sich dagegen in beiden Fällen kaum. Im gleichen Sinne wandert $\delta\ ^1\text{H}$ von 5-H, nicht aber von 3-H beim Übergang von Chloroform- zu Acetonlösung zu tieferem Feld (vgl. Tabelle 44 und 48).
- c) Ähnlich verhalten sich die ^1H -NMR-Signale in Pyrazolen [170,171].
- d) Eine der 5-Position in 1,2,4-Diazaphospholen vergleichbare Position ist die 2-Stellung im 1,3-Azaphosphol und im 4,5-Benz-1,3-azaphosphol [78, 172]. Deren 2-H zeigt im ^1H -NMR-Spektrum mit 39 Hz eine PH-Kopplung über zwei Bindungen in der für Dublett B beobachteten Größenordnung (Tabelle 43).

Die Feinaufspaltung des Dubletts B rührt von der Kopplung mit 3-H her. Sie liegt in der Größenordnung der $^4J_{\text{HH}}$ -Kopplung in Pyrazolen [170]. Beim 3-H-Signal ist diese Kopplung mit 5-H wegen der Signalverbreiterung nicht erkennbar.

In analoger Weise wurden das ^1H -NMR-Signal bei tieferem Feld und der größeren $^4\text{J}_{\text{PH}}$ -Kopplung der 3-tButylgruppe in 51b und 98c versuchsweise zugeordnet.

Tabelle 48: Einfluß von NR und vom Lösungsmittel auf $\delta^1\text{H}(5\text{-H})$ und $\delta^1\text{H}(3\text{-H})$ in 1,2,4-Diazaphospholen 96 und vergleichbaren Pyrazolen.

NR	LM	E = CH		E = P	
		$\delta 5\text{-H}$	$\delta 3\text{-H}$	$\delta 5\text{-H}$	$\delta 3\text{-H}$
Ph	CDCl_3	7.87	7.72	8.88	8.81
	$(\text{CD}_3)_2\text{CO}$			9.26	8.93
2'-Pyridyl	CDCl_3	8.53	7.75	9.83	8.82
	$(\text{CD}_3)_2\text{CO}$			9.92	8.93
p-NO ₂ - C ₆ H ₄	C ₆ D ₆			8.54	8.79
	CDCl_3	8.06	7.83		
	$(\text{CD}_3)_2\text{CO}$			9.61	8.95

4.4.3. ^{13}C -NMR-Spektren (Tabellen 45 - 47, 49)

Die ^{13}C -NMR-Signale der dem Phosphor benachbarten C-3- und C-5-Glieder liegen gegenüber denen im entsprechenden 2-Phosphallylsalz sehr viel weiter im Hochfeld. Sie konnten für 96b eindeutig zugeordnet werden. Das Signal von C-5 stellt ein Multiplett dar, u. a. hervorgerufen durch die CNCH-Kopplung mit der N-Methylgruppe (Tabelle 49). Das Signal von C-3 liegt gegenüber dem von C-5 weiter im Tieffeld und zeigt die größere Kopplung zum Phosphor. Die Zuordnung stimmt insofern mit der bei den Pyrazolen getroffenen überein, als hier ebenfalls stets das ^{13}C -NMR-Signal von C-3 weiter im Tieffeld liegt [170].

Eine Zuordnung des C-5-Kohlenstoffs im 3,5-Di-t-butyl-1,2,4-diazaphosphol 98b und 98c war durch den Vergleich mit dem 2-t-Butyl-4,5-benz-1,3-azaphosphol [160] möglich, dessen 2-Kohlenstoff dem 5-Kohlenstoff in 98b und 98c entspricht (Tabelle 43).

Die Zuordnungsweise wurde für alle weiteren 1,2,4-Diazaphosphole übernommen.

Tabelle 49: ^{13}C -NMR-Daten der 1,2,4-Diazaphosphole 96a - 96v und des Diazaphosphoniumchlorids 101 (in CDCl_3 ; Kopplungen J in Hz).

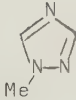
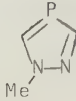
Zuordnung	<u>96a</u>	<u>96b</u>	<u>96c</u>	<u>96d</u> ^e	<u>96e</u> ^e	<u>96l</u> ^b	<u>96m</u> ^e	<u>96q</u>	<u>101</u>
$\delta \text{ C-3}$	158.9 160.3 ^b 158.4 ^c 159.1 ^d	163.7	164.4	165.1	164.9	165.7	164.7	165.9	162.1
$^1\text{J}_{\text{CH}}$	181.2 181.9 ^b	182.2	183.7	184.7	183.9		185.8		186.7
$^1\text{J}_{\text{CP}}$	60.0 59.1 ^b 57.4 ^c 57.9 ^d	62.5	63.5	62.5	64.2	65.9	65.9	69.8	66.9
$^3\text{J}_{\text{CPCH}}$	5.1 5.3 ^b	7.7	8.3	7.9	8.1		8.5		5.5
$\delta \text{ C-5}$		156.8	154.1	156.0	54.1	157.7	159.5	156.7	
$^1\text{J}_{\text{CH}}$		178.5		182.3	184.3		185.2		
$^1\text{J}_{\text{CP}}$		54.4	54.3	54.0	53.3	52.0	52.5	54.6	

a) in CDCl_3 ; b) in CD_3CN ; c) in HMPT; d) in d_6 -DMSO; e) in d_6 -Aceton; f) in CD_3OD ;
g) C-2; h) C-3; i) C-4; j) C-6; k) C-5.

4.4.4. ^{15}N -NMR-Spektrum (Tabelle 50)

Wie zu erwarten, zeigt das ^{15}N -NMR-Spektrum von 50b zwei unterschiedliche Stickstoffe [174], die gegenüber denen im N-Methylpyrazol [170] und N-Methyl-1,2,4-triazol [173] hochfeldverschoben sind.

Tabelle 50: ^{15}N -NMR-Daten von 96a, 96b und Vergleichsverbindungen (Kopplungen J in Hz).

Azol	N-1		N-2		Lit.
	δ	J_{NCH}	δ	J_{NCH}	
	-132.9 ^a -171.3 ^b	3.4	-78.3	8.9	[170]
	-105.5 ^{a, c}	6.7			[174]
	-179.0		-74.7		[170]
	-171.3 ^b		-81.9	13.8	[173]
	-154.1 ^d	8.3	-35.4	13.7	[174]

a) gleicher Wert für N-1 und N-2; b) in DMSO; c) in CH_2Cl_2 ;

d. in C_6D_6 .

4.5. N-unsubstituierte 1,2,4-Diazaphosphole

Die Schmelzpunkte der N-unsubstituierten 1,2,4-Diazaphosphole liegen weit über denen der vergleichbaren N-Methylverbindungen (Tabelle 67). Gleiches wird bei Pyrazol und 1,2,4-Triazol [170,192] beobachtet. Das ist auf die Verknüpfung der Moleküle im Gitter durch NH-N-Wasserstoffbrückenbindungen zurückzuführen. In Lösung tauschen 1,2,4-Diazaphosphole wie Pyrazole das Proton rasch zwischen den beiden Stickstoffen aus [175]. Für die in dieser Arbeit vorgestellten, in 3- und 5-Position gleich substituierten 1,2,4-Diazaphosphole sind die beiden Tautomeren identisch.



Aufgrund des schnellen Austauschs beobachtet man keine getrennten NMR-Signale für die beiden Molekülhälften. Die gefundenen Verschiebungen $\delta^1\text{H}$, $\delta^{13}\text{C}$ und $\delta^{15}\text{N}$ und Kopplungen entsprechen den gemittelten Werten aus N-Alkyl- und -Aryl-1,2,4-diazaphospholen (siehe Tabelle 44, 49 und 50).

4.5.1. ^{31}P -NMR-Spektren (Tabelle 40)

Die ^{31}P -NMR-Signale der N-unsubstituierten 1,2,4-Diazaphosphole 96a, 98a und 99a liegen weiter im Hochfeld als die der entsprechenden N-substituierten.

Das ^{31}P -NMR-Signal von 96a spaltet durch PH-Kopplung zu einem Triplett auf. Diese Aufspaltungsform wird ansonsten nur für 1,2-Dialkyl-1,2,4-diazaphospholium-Ionen beobachtet (siehe Kap. 5.1.5.).

4.5.2. ^1H -NMR-Spektren (Tabelle 44 -47)

Das NH-Signal von 96a (in CDCl_3 oder DMSO) zeigt im ^1H -NMR-Spektrum eine leichte Signalverbreiterung (Halbhöhenbreite $\Delta_{1/2} = 0.18 \text{ Hz}$); dasjenige von 98a und 99a dagegen erscheint nur als eine leichte Anhebung der Grundlinie.

4.5.3. ^{13}C -NMR-Spektren (Tabelle 45 - 47, 49, 51)

Durch Wahl eines geeigneten Lösungsmittels (DMSO, HMPT) ist es bei Pyrazol [176-178], 3,5-Dimethylpyrazol [179] und 1,2,4-Triazol [180] gelungen, zwei getrennte Signale für den C-3 und den C-5-Kohlenstoff zu erhalten. Die beiden getrennten Signale sind auch noch bei Anwesenheit von 1.6 mol% Wasser in DMSO zu beobachten [177]. 96a dagegen zeigt sowohl in HMPT als auch in DMSO-d_6 nur ein Dublett für C-3 und C-5. Dafür könnte eine geringere Stabilität der H-Brückenkomplexe mit DMSO verantwortlich sein. Im ^{13}C -CP/MAS-Festkörper-Spektrum von 96a [181] treten dagegen zwei getrennte Signale für C-3 und C-5 auf (Abbildung 9, Tabelle 51).

Abbildung 9: ^{13}C -CP/MAS-Spektrum vom 1,2,4-Diazaphosphol 96a.

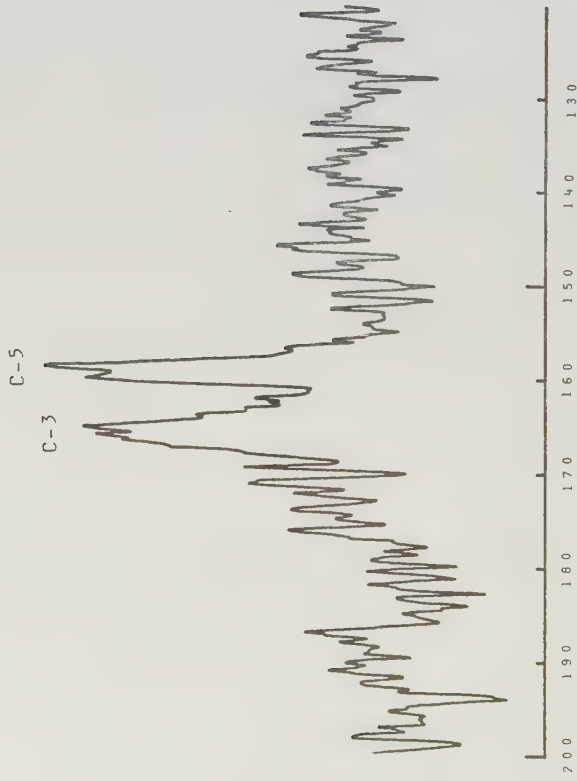
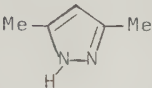


Tabelle 51: ^{13}C -CP/MAS-Festkörper-NMR-Daten von 1,2,4-Diazaphosphol 96a und vergleichbaren 1,2-Diazolen.

1,2-Diazol	C-3	C-5	Lit.
	128.8	138.7	[178]
	147.5	139.3	[179]
	148.0	143.9	[180]
 a	165.8 ^b	159.4 ^c	[181]
	175.9	172.1	[181]

a) Zuordnung vgl. 1-Methyl-1,2,4-diazaphosphol 96b; b) $^1J_{\text{PC}}$ nicht sicher entnehmbar, Signal jedoch breiter als C-5-Signal (siehe Abbildung 9; c) $^1J_{\text{PC}} = 65.2 \text{ Hz}$.

4.5.4. ^{15}N -NMR-Spektren (Tabelle 50)

Eine nennenswerte Beteiligung des Phosphors an der Tautomerie (analog des N-4-Protons in 1,2,4-Triazolen) konnte durch ^{15}N -NMR-Spektren [174] ausgeschlossen werden: $\delta^{15}\text{N}$ von 96a kommt bei wenig höherem Feld zu liegen als der $\delta^{15}\text{N}$ -Mittelwert der N-Methylverbindung 96b.

4.6. MNDO-Berechnungen [182]

Von 1,2,4-Diazaphosphol 96a, Diazaphospholium-Ion 101 und Diazaphosphol-Anion 102 wurden Strukturparameter, Gesamt- und π -Ladungen berechnet (Abbildungen 10 und 11).

Der Phosphor behält seine negative π -Ladung auch im Kation bei. Die positive Ladung im Kation sowie die negative Ladung im Anion wird zum größten Teil von den Stickstoffen getragen (Abbildung 10).

4.7. Röntgenstrukturanalyse von 96a [183]

An einem durch Sublimation im Vakuum gewonnenen farblosen Kristall von 96a wurde eine Röntgenstrukturanalyse durchgeführt [183].

96a kristallisiert in der Raumgruppe $P3_1$ mit drei Formeleinheiten pro Einheitszelle und $a = 801.78(1) \text{ pm}$, $c = 551.85(2) \text{ pm}$, $Z = 3$ und $D_x = 1.40 \text{ g/cm}^3$. Es wurden 380 unabhängige Reflexe

Abbildung 10: Aus MNDO-Berechnungen erhaltene Gesamt- (oben) und π -Ladungsdichten (unten) für

Anion, Neutralverbindung und Kation des 1,2,4-Diazaphosphols 96.

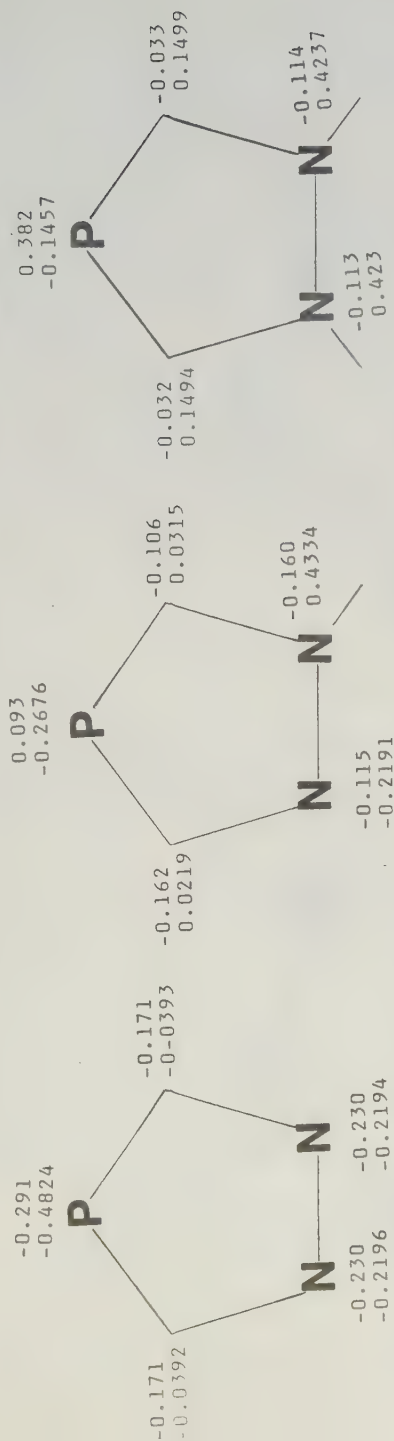
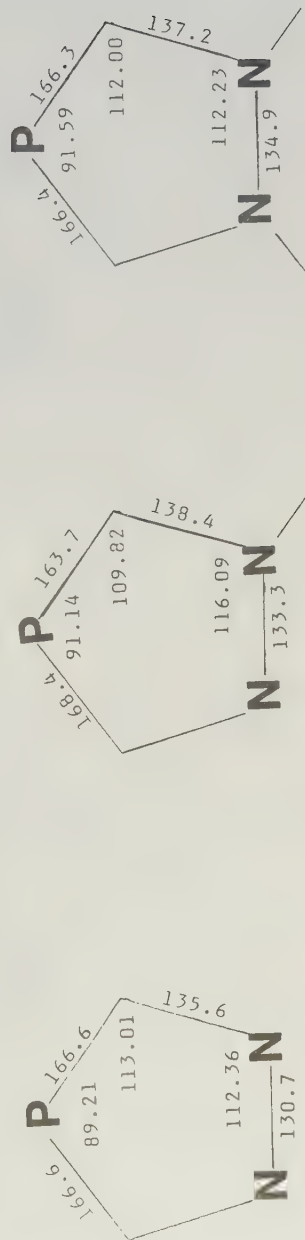


Abbildung 11: Aus MNDO-Berechnungen erhaltene Bindungswinkel ($^\circ$) und -längen (pm) für Anion, Neutralverbindung und Kation des 1,2,4-Diazaphosphols 96.



beobachtet. Die Bindungswinkel und -längen sind Abbildung 12 zu entnehmen.

Das Molekül ist nahezu planar und besitzt C_{2v} -Symmetrie. Jeder Stickstoff trägt einen halben Wasserstoff (siehe Abbildung 12). Dieser ragt etwas über bzw. unter die Molekülebene hinaus. Der CPC-Bindungswinkel von 85.7° entspricht den bei zweifach koordiniertem Phosphor üblichen Winkeln (siehe Tabelle 52) und ist der bisher kleinste gemessene CPC-Winkel in Heterophospholen. Noch kleinere Winkel (82° [155] und 74° [193]) am zweifach koordinierten Phosphor beobachtet man in Vierringen. Die PC-Bindungslänge entspricht mit 173 pm in etwa einer 1 1/2fach-Bindung.

Die Molekülstruktur von 96a ist derjenigen von 1H-1,2,4-Triazol [184-186], Pyrazol [187-190] und 3,5-Dimethylpyrazol [179] sehr ähnlich. Sämtliche Bindungslängen außer den PC-Bindungen entsprechen denen des 1H-1,2,4-Triazols [184-186] und weichen wenig von denen des Pyrazols [187-189] ab.

Über intermolekulare NH-N-Brückenbindungen bilden die Moleküle lange Ketten, die eine Spirale entlang der c-Achse bilden. Nach je drei Molekülen hat eine vollständige Drehung um die c-Achse stattgefunden (siehe Abbildung 13).

Die Kristallstruktur von 96a weicht von der des Pyrazols und des 1H-1,2,4-Triazols ab. Zwar werden in allen Fällen intermolekulare NH-N-Brückenbindungen geknüpft, doch verwendet das Triazol N-4 dafür und bildet eine Zickzack-Kette, während Pyrazol eine 8-Helix bildet. 3,5-Dimethylpyrazol [179] liegt in der Kristallstruktur als ebenes Trimer vor.

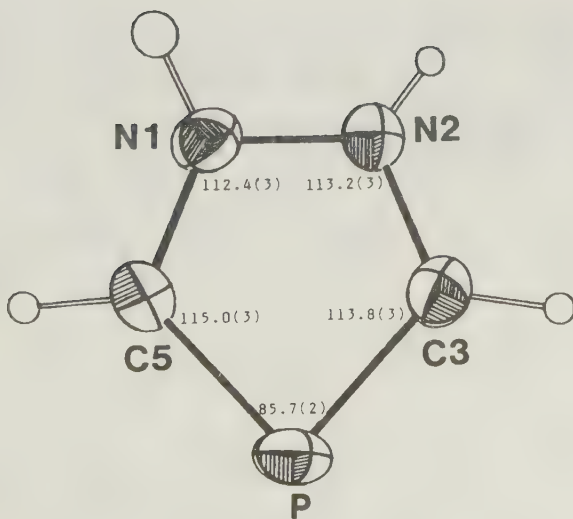
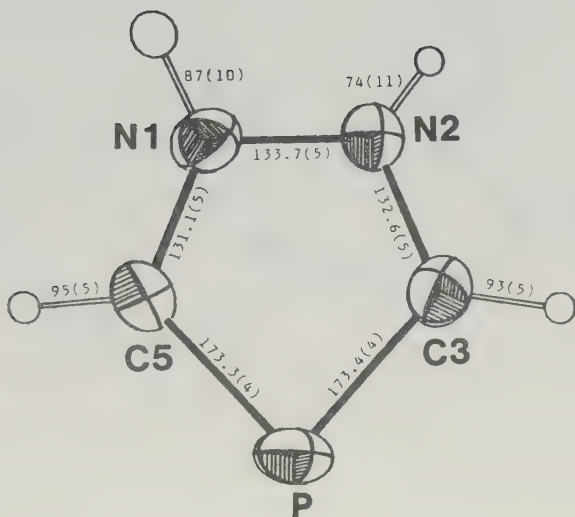
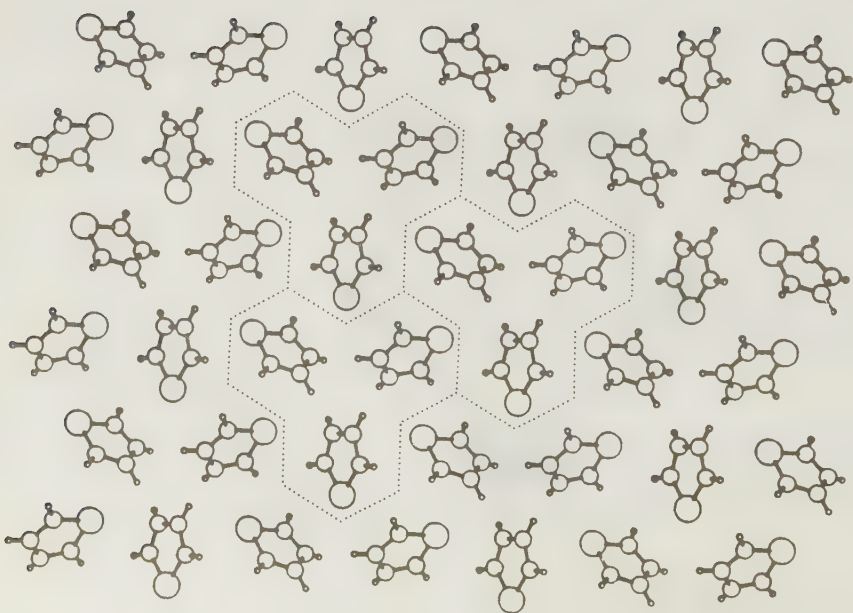
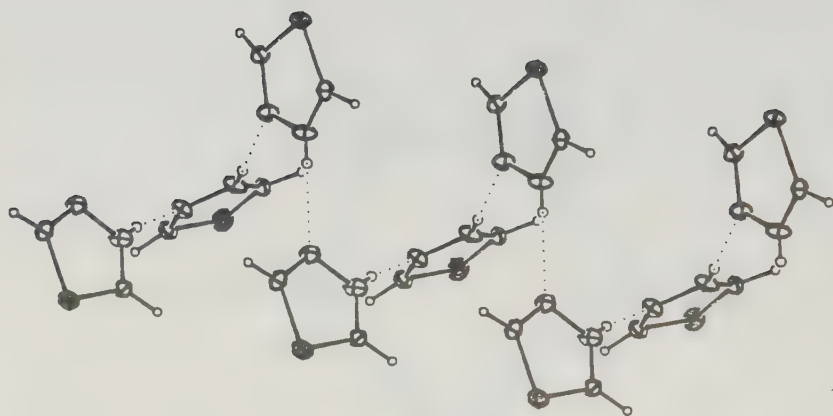


Abbildung 12: ORTEP-Plot von 96a im Kristall. Bindungswinkel (°), -längen (pm).



a)



b)

Abbildung 13: 26a im Kristall. Die Wasserstoffbrückenbindungen in b) sind gepunktet gezeichnet.

4.8. Einordnung der Diazaphosphole in die Klasse der Heterocyclen

In der Reihe CH, N, P, As verschieben sich $\delta^1\text{H}$ und $\delta^{13}\text{C}$ allgemein nach tieferem Feld (Tabelle 54).

An der Reaktivität des 1- und 2-Stickstoffes ändert sich durch den Wechsel des Heteroatoms wenig (vgl. Kapitel 5). Weitere Ähnlichkeiten sind in der Molekülstruktur festzustellen (Abschnitt 4.7.).

Das Verhältnis von $\delta^{13}\text{C}$ vom C-4 in Pyrazolen und von $\delta^{31}\text{P}$ in den entsprechenden 1,2,4-Diazaphospholen fügt sich gut in die lineare $\delta^{31}\text{P}/^{13}\text{C}$ -Korrelation für Fünf- und Sechsringaromaten (Abbildung 14) ein. Das Element in 4-Stellung wird also durch Substituenten im gleichen Sinn beeinflusst.

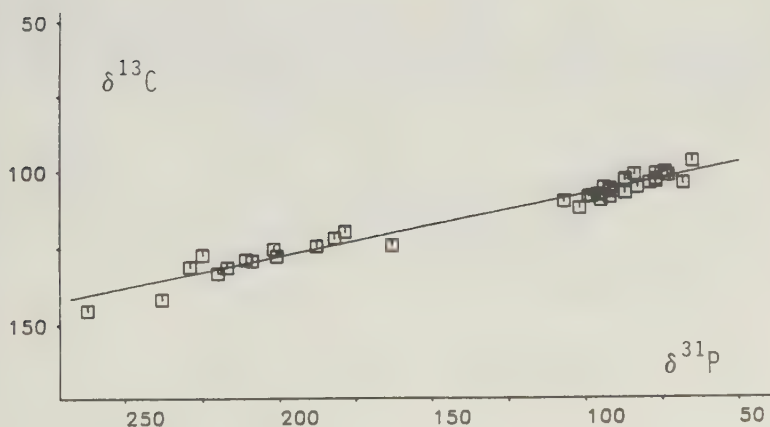


Abbildung 14: Korrelation von $\delta^{31}\text{P}$ in Heterocyclen mit zweifach koordiniertem Phosphor mit $\delta^{13}\text{C}$ der den Phosphor ersetzenden CH-Einheit in ansonsten gleich substituierten Heterocyclen.

Weniger gut fügen sich die 1,2,4-Triazol/Diazaphosphol-Paare in die entsprechende $\delta^{31}\text{P}/^{15}\text{N}$ -Korrelation ein (Abbildung 15).

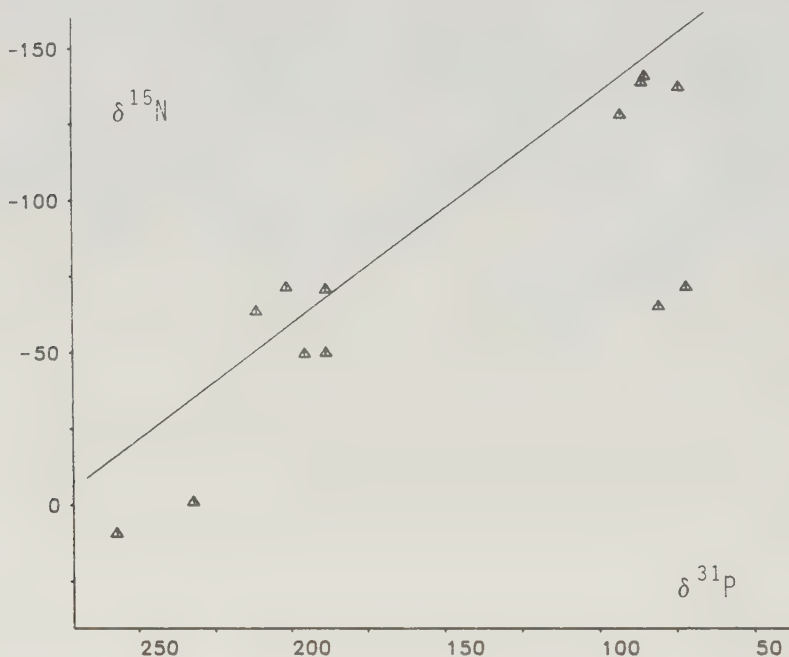
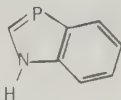
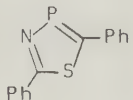
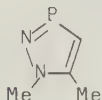
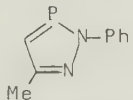


Abbildung 15: Korrelation von $\delta^{31}\text{P}$ in Heterocyclen mit zweifach koordiniertem Phosphor mit $\delta^{15}\text{N}$ des anstelle des Phosphors befindlichen Stickstoffs in ansonsten gleich substituierten Heterocyclen.

Zum anderen fügen sich die 1,2,4-Diazaphosphole gut in die Reihe der Fünfringheterophosphole ein. Die Molekülgeometrie ist der anderer Phosphole durchaus vergleichbar (Tabelle 52).

Für die dem Phosphor benachbarten CR-Glieder finden sich ähnliche $\delta^1\text{H}$, $\delta^{13}\text{C}$ und gleiche J_{PH} -Werte. Dies gilt auch für den Substituenten in dieser Position (Tabelle 43).

Tabelle 52: Vergleich des CPC-Winkels und der CP-Bindungslänge
in 96a mit anderen Heterocyclen.

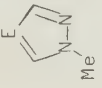
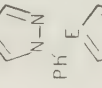
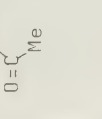
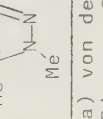
Verbindung	CPC bzw. CPN (°)	CP (pm)	Lit.
	85.7	173.4	
	88.2	169.5 180.7	[102]
 a	101.0	173	[97]
	98.0	166.9	[194]
	92.9	172.3	[195]
	92	175	[196]

a) Mikrowellen-Spektrum

Tabelle 53: Vergleich der aus Röntgenstrukturanalyse erhaltenen Bindungslängen und -winkel in 96a und 1,2,4-Triazol, Pyrazol und 3,5-Dimethylpyrazol sowie mit berechneten Werten.

Winkel (°) bzw. Bindungs- länge (pm)	1,2,4-Diaza- phosphol		1,2,4-Tri- azol	Pyrazol	3,5-Di- methyl- pyrazol
	exp. [183]	ber. [182]	[184]	[190]	[179]
C3-E-C5	85.7	91.1	103.0	105.2	106.2
E-C3-N2	124		114.6	111.9	
E-C5-N1	115.0	109.8	110.1	107.1	
C3-N2-N1	113.2		102.1	103.6	
C5-N1-N2	112.1	116.1	110.2	112.3	
E-C3	173.4	163.7	135.9	136.9	136.8
E-C5	173.3	168.4	132.4	134.6	
C3-N2	132.6		132.3	132.3	
C5-N1	131.1	138.4	133.1	132.7	
N1-N2	133.7	133.3	135.9	134.2	
C3-H	93	108.6	93	88	133.4
C5-H	95	108.4	93	97	
N1-H	87	100.7	103	93	

Tabelle 54: ^1H - und ^{13}C -NMR-Vergleich von 1,2,4-Diazaphospholen mit entsprechenden 1,2-Diazolen (E = CH, N, P, As; in CDCl_3)

1,2-Diazol	E	3-R	5-R	N-R	Lit.	C-3	C-5-5	5-R	N-R	Lit.
	CH N P As	7.61 8.30 8.84 9.77		a	[192] [198] [63]		134.6 ^c 147.4 ^d		a	[28] [28] [63]
	CH N P	7.49 7.99 7.83 7.83 As 7.72	7.35 8.17 8.10 8.10 9.36 7.87	3.88 4.00 3.87 3.87 9.59	[192] [198] [199] [63] [200]	139.0 ^e 150.7 ^d 163.7 141.0 ^f	129.8 142.7 156.8 127.4		38.2 35.0 42.4 139.9 ^h	[28] [28] [63] [201]
	P CH	8.93 9.69 7.71	9.26 9.87 8.25	2.70	[63] [170]	164.4 173.7 143.6	154.1 167.7 127.8		a 169.2 21.5	[63] [170]
	N P As	8.06 8.80 ^g 9.54	8.98 9.56 10.54	2.77	[202] [63]	165.7 ^g 172.7	157.7 170.9		171.4 34.1	[63]
	CH P	8.44	2.53	3.94		137.1 ^f 162.8	137.9 168.9	10.4 14.5	35.6 37.3	[203]

a) von den Autoren nicht berichtet; b) in CCl_4 ; c) in CH_2Cl_2 ; d) in CD_3OD ; e) in Dioxan; f) in d_6 -DMSO; g) in CD_3CN ; h) C-ippo:

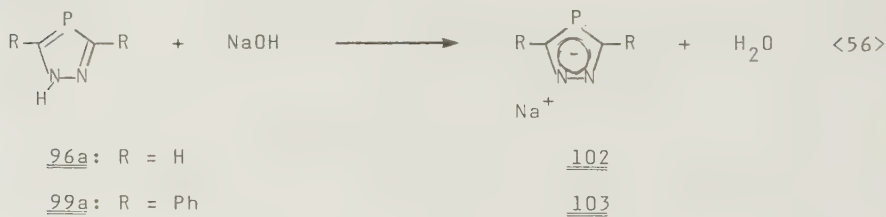
5. Reaktionen der 1,2,4-Diazaphosphole

Die 1,2,4-Diazaphosphole besitzen drei Zentren unterschiedlicher Reaktivität: den "Pyridin"-Stickstoff, den "Pyrrol"-Stickstoff und den zweifach koordinierten Phosphor. Die Addition eines Elektrophils ist am ehesten an den "Pyridin"-Stickstoff zu erwarten, trotz seiner gegenüber dem Phosphor höheren Elektro-negativität. Die Addition eines Elektrophils an den Phosphor würde diesen aus der planaren Geometrie unter Aufgabe der Ring-aromatizität in eine pyramidale Lage zwingen.

5.1. Reaktionen am Stickstoff

5.1.1. NH-Deprotonierung

96a und 99a werden von wäßriger Natronlauge zum Anion 102 und 103 deprotoniert (Versuch 128 und 129, Gleichung <56>), 98a dagegen nicht (Versuch 130).



Diese Abstufung der NH-Acidität aufgrund eines Wechsels des Substituenten am Nachbarkohlenstoff entspricht der pK_a -Abstufung in den Carbonsäuren RCO_2H : R = H, 3.77; R = Ph, 4.21; R = tBu, 5.05.

Ein gleichsinniger Einfluß des H/Ph-Austausches am Kohlenstoff auf die Stabilisierung des Anions wird für Pyrazole beschrieben [170].

Die ^{31}P -NMR-Signale der Anionen 102 und 103 liegen weiter im Hochfeld als die der Neutralverbindungen. Die PH-Kopplung in 102 ist um 1/5 größer als in der Ausgangsverbindung 96a.

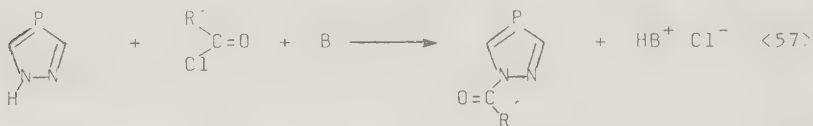
Tabelle 55: ^{31}P -NMR-Daten der Diazaphosphol-Anionen und -Kationen im Vergleich zur jeweiligen Neutralverbindung (Kopplungen J in Hz).

	$\delta^{31}\text{P}$	J_{CPH}	$\delta^{31}\text{P}$	$\delta^{31}\text{P}$	J_{CPH}
Anion	<u>102</u> 70.2 (t)	50.7	<u>103</u> 65.6		
Neutralv.	<u>96a</u> 83.8 (t)	44.2	<u>99a</u> 74.3	<u>96c</u> 99.4	47.2 39.3
Kation	<u>101</u> 93.6 (t)	39.6		<u>105a</u> 102.4	35.2

Wie erwartet, kann das Anion mit wäßriger Salzsäure in die Ausgangsverbindung oder mit Methyljodid in die N-Methylverbindung übergeführt werden (Versuch 128).

5.1.2. Acylierung

Die N-unsubstituierten 1,2,4-Diazaphosphole 96a, 98a und 99a setzen sich in exothermer Reaktion mit Benzoylchlorid oder Acetylchlorid zu den N-acylierten Produkten 96l - 96n, 98e und 99d um (Versuche 133 - 136, 144). Wird die Reaktion ohne Basenzusatz durchgeführt, so nimmt die Hälfte des 1,2,4-Diazaphosphols den freiwerdenden Chlorwasserstoff unter Bildung des Hydrochlorids auf. Wird Base zugegeben, reagiert das Diazaphosphol-Kation vollständig zum acylierten Produkt ab (Gleichung <57>).



96a: R = H

96l: R' = Me

96m: R' = Ph

96n: R' = p-NO₂-C₆H₄

98a: R = tBu

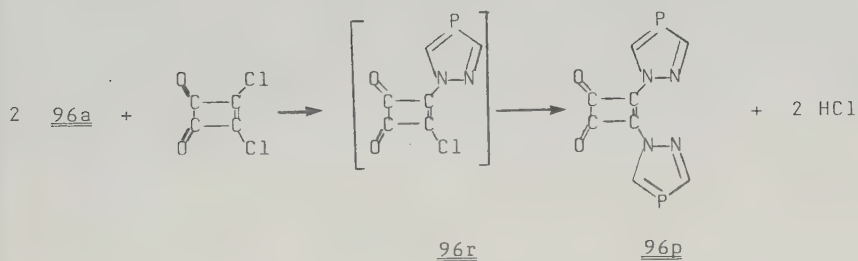
98e: R' = Me

99a: R = Ph

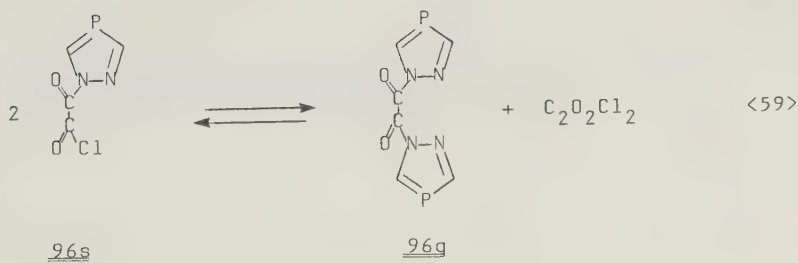
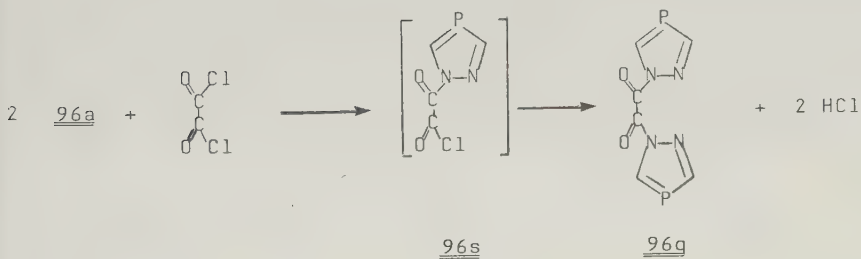
99d: R' = Me

Quadratsäurechlorid und Oxalylchlorid setzen sich im Verhältnis 1:2 mit 96a zum Bis-diazaphosphol 96p und 96q um (Versuche 137 und 138; Gleichung <58>). Die Reaktion durchläuft die Zwischenstufe einer ³¹P-NMR-spektroskopisch sichtbaren 1:1-Verbindung 96r und 96s. Die Zwischenstufe 96s steht mit dem Endprodukt 96q und Oxalylchlorid im Gleichgewicht (Gleichung <59>). Bei Zugabe von Oxalylchlorid zu 96q wird dieses Gleichgewicht nach links zur Seite von 96s verschoben; bei Entfernung des Oxalylchlorids,

z. B. im Vakuum, neigt es sich nach rechts zu 96s.

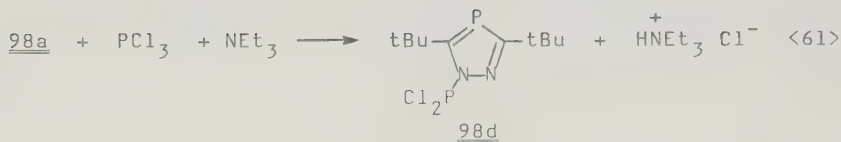
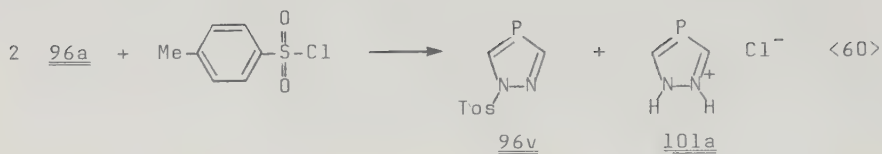


<58>

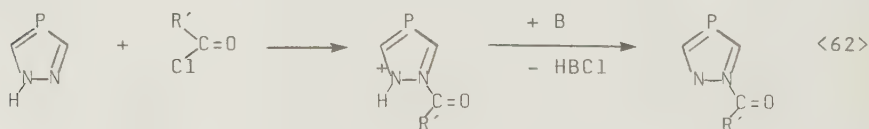


1,2,4-Diazaphosphole lassen sich z. B. auch mit Toluolsulfonsäurechlorid oder Phosphortrichlorid acylieren (Versuch 139 und 140,

Gleichungen <60> und <61>).

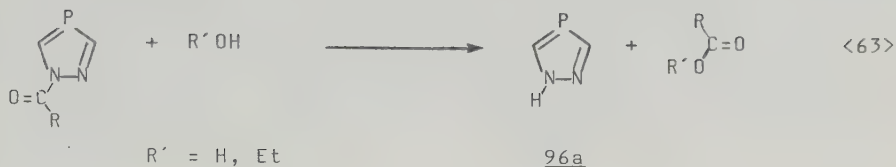


Die Acylierung wird sicher durch einen Carboxyl-Kohlenstoff auf den "Pyridin"-Stickstoff N-2 eingeleitet. Das entstehende Addukt wird dann von nicht umgesetztem Diazaphosphol oder von zugesetzter Base deprotoniert (Gleichung <62>). Ein ähnlicher Mechanismus wurde von Elguero für die Acylierung von Pyrazolen vorgeschlagen [207].



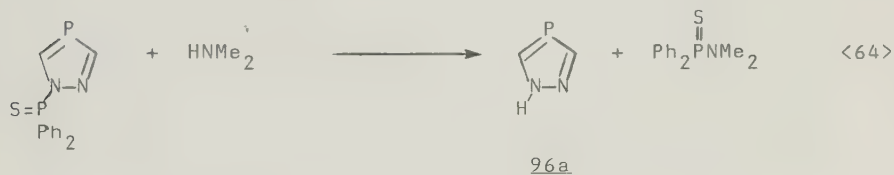
Die 1-Acyl-1,2,4-diazaphosphole sind farblose Festkörper, die gut kristallisieren. 96l und 96m z. B. bilden leicht zentimeterlange Nadeln.

Wie die 1-Acylpyrazole [170,192] sind die 1-Acyl-1,2,4-diazaphosphole hydrolyse- und alkoholyseempfindlich (Gleichung <63>).



Die Acylierung und anschließende Hydrolyse kann zur Reinigung für die schwer von Dimethylammoniumchlorid trennbaren 1,2,4-Diazaphosphole 96a, 98a, und 99a dienen.

Ein weiteres Beispiel für eine Entacylierung beobachtet man bei der Darstellung von 96u aus 18C1 und Hydrazinodiphenylphosphanthioxid. Noch in der Reaktionslösung wird es vom entstandenen Dimethylamin zu 96a abgebaut (Versuch 117, Gleichung <64>).

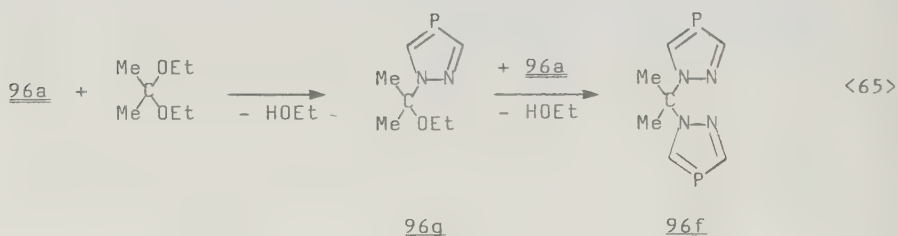


Die NMR-Spektren bestätigen die Acylierung am Stickstoff. Die ^{31}P - und die ^1H -NMR-Signale von 3-H und besonders von 5-H sind infolge des elektronenziehenden Restes am Stickstoff gegenüber denen der zugrundeliegenden Ausgangsverbindungen tieffeldverschoben (siehe Tabelle 44). In Pyrazolen ändert sich die ^1H -NMR-Signallage von 3-H und 5-H bei der Acylierung in gleicher Weise [170].

Die PH-Kopplung verändert sich bei der Acylierung wenig.

5.1.3. Umsetzung mit Acetalen

Bei erhöhter Temperatur und längerer Reaktionszeit führt die 2:1-Umsetzung von 96a mit Acetondiethylacetal in Anwesenheit von Toluolsulfonsäure über eine im ^{31}P -NMR-Spektrum beobachtbare Zwischenstufe zum 2:1-Substitutionsprodukt 96f (Versuch 141, Gleichung <65>).



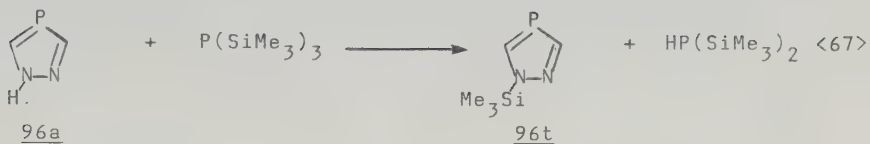
Aus der Umsetzung von 96a mit Dimethylformamiddimethylacetal erhält man 96h. Die zweite Methoxygruppe wird nicht substituiert (Versuch 142, Gleichung <66>).



5.1.4. Silylierung

Aus der Umsetzung von 96a mit Tris(trimethylsilyl)phosphan erhält man das 1-Trimethylsilyl-1,2,4-diazaphosphol 96t sowie Bis(trimethylsilyl)phosphan (Versuch 143). Hier hat ein H/SiMe₃-Austausch zwischen 1,2,4-Diazaphosphol und Phosphan stattgefunden

(Gleichung <67>).



5.1.5. Protonierung

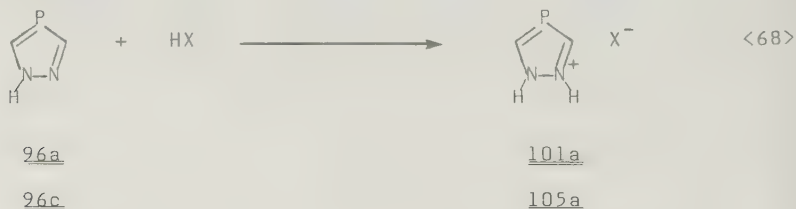
Das freie Elektronenpaar am "Pyridin"-Stickstoff in den 1,2,4-Diazaphospholen kann von Elektrophilen beansprucht werden, ohne daß die Aromatizität des Rings verloren geht.

Pyrazole zeigen je nach Art der Reste am C-3- und C-5-Kohlenstoff unterschiedliche Basizität (vgl. Tabelle 56). Alkylreste erhöhen diese; Phenylreste erniedrigen sie [170]. Für die 1,2,4-Diazaphosphole ist ähnliches Verhalten zu erwarten.

Tabelle 56: pK_a -Werte in Abhängigkeit von den C- und N-Substituenten R bzw. R' [170].

Verbindung	R	$\text{pK}_a 1$	$\text{pK}_a 2$
$\text{R}-\text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{O} \\ \diagdown \text{OH} \end{array}$	H Ph tBu	3.77 4.21 5.05	
$\begin{array}{c} \text{R} \quad \text{R} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{H} \quad \text{N} \quad \text{N} \quad \text{H} \end{array} +$	H, Ph H H, tBu Me R'	2.13 2.53 3.30 4.12	14.21
$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{H} \quad \text{N} \quad \text{N} \quad \text{R}' \end{array} +$	Ph Me H	1.95 2.09 2.52	

96a und 96c werden von starken Säuren wie Chlorwasserstoff und konzentrierter Schwefelsäure in aprotischen Lösungsmitteln zum Kation 101 und 105 protoniert (Versuch 145 - 147, Gleichung <68>). 101a läßt sich als farbloser kristalliner Festkörper isolieren (Versuch 145). 96c reagiert mit Tetrafluorborsäure ebenfalls zum Kation 105a ab (Versuch 148). Mit Essigsäure gelingt die Protonierung von 96c nicht (Versuch 149). 99b reagiert auch mit Tetrafluoroborsäure in Ether nicht (Versuch 150).



Aus den ^{31}P -NMR-Spektren (Tabelle 57) geht hervor, daß die Protonierung nicht am Phosphor stattfindet. Für diesen Fall wäre eine Hochfeldverschiebung des ^{31}P -NMR-Signals und eine wesentlich größere PH-Kopplung als die hier beobachtete zu erwarten. Das ^{31}P -NMR-Signal liegt gegenüber dem der Ausgangsverbindung zu tiefem Feld verschoben, wobei die stärkste Verschiebungsdifferenz bei der Protonierung von 96a zu 101a zu beobachten ist. MNDO-Berechnungen am Kation 101 zeigen erwartungsgemäß eine Verringerung der Elektronendichte am Phosphor (Abschnitt 4.6.). Das ^{31}P -NMR-Signal der 3,5-unsubstituierten 1,2,4-Diazaphosphonium-Ionen wird durch die praktisch gleiche Kopplung mit 3-H und 5-H zum Triplett aufgespalten. Durch die Protonierung nimmt die PH-Kopplung um etwa 10 Hz ab. 101a zeigt im ^1H -NMR-Spektrum

neben dem Dublett für 3- und 5-H ein sehr scharfes NH-Signal. Ähnliches ist beim Pyrazoliumion zu beobachten [170,192].

5.1.6. Alkylierung

Die Alkylierung des "Pyridin"-Stickstoffs in 1,2,4-Diazaphospholen läuft verhältnismäßig langsam. So reagiert 96b mit Methyl-iodid in elf Tagen bei Raumtemperatur nur zu einem Fünftel zu 104 ab (Versuch 151). Während 96b mit Trimethyloxoniumtetrafluoroborat und erheblich langsamer auch mit Dimethylsulfat zum 1,2-Dimethyl-1,2,4-diazaphospholium-Kation 104 methyliert wird (Versuche 152 und 154), setzt sich 99b nicht um (Versuch 153, Gleichung <69>). Hier macht sich wieder der zuvor erwähnte Einfluß der Reste am C-3 und C-5 bemerkbar.

Das ^{31}P -NMR-Signal eines 1,2,4-Diazaphospholiumsalses ist, auch wenn es wie im Fall 105b am N-1 und N-2 ungleich substituiert ist, wie bei den protonierten Verbindungen durch PH-Kopplung zum Triplett aufgespalten (Tabelle 57).



96b: R = Me R'X = MeI, Me₃OBf₄

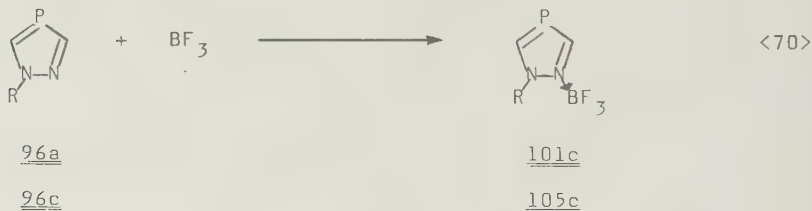
104

96c: R = Ph Me₂SO₄

105b

5.1.7. Umsetzung mit Lewis-Säuren

Mit Bortrifluorid und 96a oder 96c erhält man die Produkte 101c und 105c (Versuche 155 und 156, Gleichung <70>). Die Koordination über den Pyridin-Stickstoff geht aus der Signallage des Phosphors hervor, die sich gegenüber dem Edukt nur wenig ändert. Auch hier beobachtet man, daß die beiden $^2J_{\text{PH}}$ -Kopplungen kleiner und ähnlicher werden, so daß das ^{31}P -NMR-Signal gerade noch als Doppeldublett erkennbar bleibt. Im ^1H -NMR-Spektrum werden zwei Dubletts für die Ringprotonen beobachtet. Auffallend ist, daß das Signal des Protons in 3-Stellung nunmehr scharf erscheint (vgl. Abschnitt 4.4.2.) und gut aufgelöste Dublettaufspaltung zum 5-Proton zeigt.



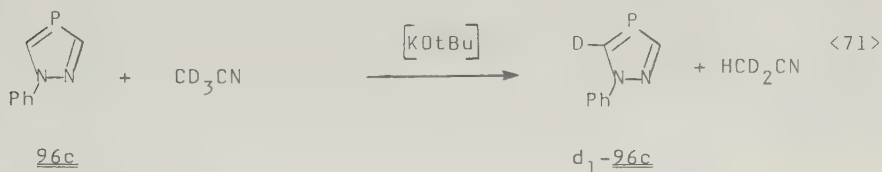
Aluminiumchlorid setzt sich mit 96c zu 105d um (Versuch 157).

5.2. Reaktionen am Ringkohlenstoff

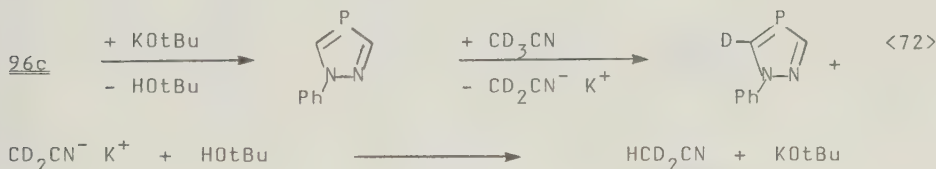
5.2.1. H/D-Austausch

In Gegenwart von Kalium-*t*-butylat findet zwischen 96c und dem als Lösungsmittel eingesetzten Deuteroacetonitril H/D-Austausch statt (Gleichung <71>). Ein Vergleich mit den ^1H -NMR-Daten von 96c

macht deutlich, daß die 5-Position bevorzugt deuteriert wird (Tabelle 58). Dies entspricht den Erfahrungen beim Pyrazol (170,192). Um eine Größenordnung langsamer findet auch Zweitdeuterierung an der 3-Position statt. 3-d₁-96c tritt nicht auf (Versuch 158). Die Anwesenheit von d₁- und d₂-Acetonitril in der Reaktionslösung konnte im ¹³C-NMR-Spektrum nachgewiesen werden.



Der H/D-Austausch wird wahrscheinlich durch eine Deprotonierung in 5-Stellung eingeleitet (Gleichung <72>):



Ein H/D-Austausch zwischen 96c und d₄-Methanol findet auch nach mehrstündigem Rückflußkochen und anschließender Zugabe von Natriummethylat nicht statt (Versuch 159). Erst die Zugabe von Kaliumt-butylat bewirkt den Austausch. Gleichzeitig beobachtet man ein Nebenprodukt, vermutlich 120, das offensichtlich auf eine Alkohololyse zurückgeht.

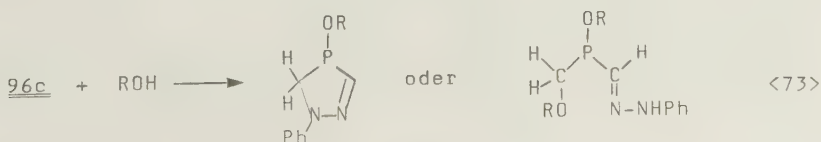
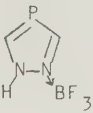
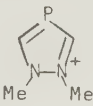
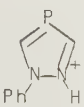
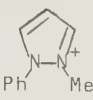
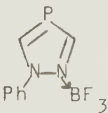
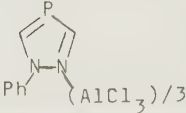


Tabelle 57: ^{31}P - und ^1H -NMR-Daten von 1,2,4-Diazaphospholiumsalzen (Kopplungen J in Hz).

Verbindung	$\delta^{31}\text{P}$	$\delta^1\text{H}$	
		$\delta(3\text{-H})$ $^2J_{\text{PH}}$	$\delta(5\text{-H})$ $^2J_{\text{PH}}$
 X^- <u>101aCl</u> <u>101aSO₄</u>	93.6 (t) ^a 97.7 ^a	9.33 (d) ^b 39.6	
 <u>101c</u>	97.0 (dd) ^e	9.03 (d) ^e 40.0	8.99 (d) 36.6
 X^- <u>104Cl</u> <u>104I</u> <u>104BF₄</u>	85.6 (t) ^a 85.6 ^a 86.3 (t) ^d	9.39 (d) ^d 36.0 9.14 (d) ^d 35.8	
 X^- <u>105aCl</u> <u>105aBF₄</u>	98.5 ^f 102.4 (t)	9.31 (d) ^c 35.2	
 X^- <u>105bMeOSO₃</u>	92.1 (t)	35.4	
 <u>105c</u> ^e	88.7 (dd)	9.26 (d) ^{e,g} 39.6	8.83 (d) 35.9
 <u>105d</u> ^a	102.9 (dd)	43.0	37.5

a) in CH_2Cl_2 ; b) in CD_3OD ; c) in Et_2O ; d) in CD_3CN ;

e) in CDCl_3 ; f) in Toluol; g) $^4J_{\text{HH}} = 1.2 \text{ Hz}$.

Tabelle 58: Vergleich der ^{31}P -, ^1H - und ^{13}C -NMR-Daten von 96c und d_1 -96c (in CD_3CN ; Kopplungen J in Hz).

Kern	Zuordnung	<u>96c</u>	d_1 - <u>96c</u>
^{31}P		99.4 (dd) ^a	95.8 (dt)
	$^2\text{J}_{\text{P}(3-\text{H})}$	47.2	47.7
	$^2\text{J}_{\text{P}(5-\text{H})}$	39.3	6.0
^1H	3-H	8.87 (d)	8.87 (d)
	$^2\text{J}_{\text{P}(3-\text{H})}$	47.1	47.5
	5-H	9.21 (d)	-
	$^2\text{J}_{\text{P}(5-\text{H})}$	39.6	-
	$^4\text{J}_{\text{HH}}$	1.0	
^{13}C	C-3	164.4 (d) ^a	165.2 (d)
	$^1\text{J}_{\text{PC}}$	63.5	63.0
	C-5	154.1 (d)	
	$^1\text{J}_{\text{PC}}$	54.3	b

a) in CDCl_3 ; b) wegen Kopplung mit D zu intensitätsschwach

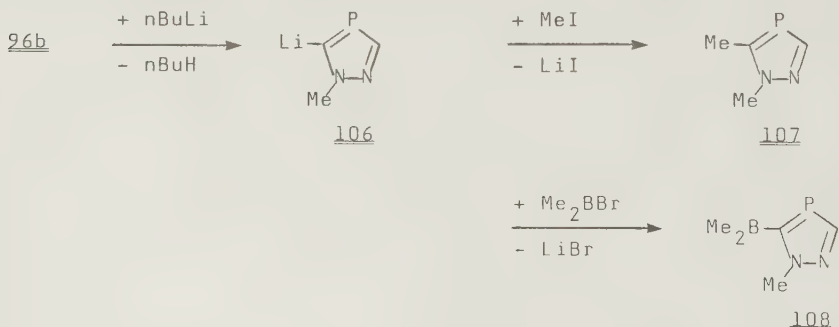
5.2.2. Lithiierung

N-substituierte Pyrazole und 1,2,4-Triazole werden von n-Butyllithium selektiv in 5-Stellung lithiiert [170]. Auch bei den 1,2,4-Diazaphospholen ist die Metallierung an C-5, d.h. in Nachbarschaft zum "Pyrrol"-Stickstoff zu erwarten [204,205] und

wird durch die Beobachtungen beim H/D-Austausch nahegelegt. Der Phosphor in 96b sollte die Metallierung weiter begünstigen, könnte jedoch auch die Regioselektivität beeinflussen.

Tatsächlich wird 96b von n-Butyllithium selektiv in das 5-Lithioderivat 106 übergeführt. Daraus entsteht mit Methyljodid das 1,5-Dimethyl-1,2,4-diazaphosphol 107 (Versuch 160). Ein Vergleich mit den ^1H - und ^{13}C -NMR-Daten des 1-Methyl-1,2,4-diazaphosphols bestätigt die Substitution in 5-Stellung (Tabelle 59).

Des weiteren wurde das Lithioderivat 107 mit Dimethylborylbromid (Versuch 161) zu 108, mit Trimethylzinnchlorid [206] und mit (E)-2-Dimethylchlorstannyl-3-diethylboryl-2-penten [206] umgesetzt. Aufgrund der NMR-spektroskopischen Daten ist hier ebenfalls die Substitution in 5-Stellung gesichert.



<74>

Die Lithiierung eröffnet einen Weg zu 3,5-ungleich substituierten 1,2,4-Diazaphospholen.

Tabelle 59: Vergleich der ^{31}P -, ^1H - und ^{13}C -NMR-Daten von 107 mit 96b (Kopplungen J in Hz).

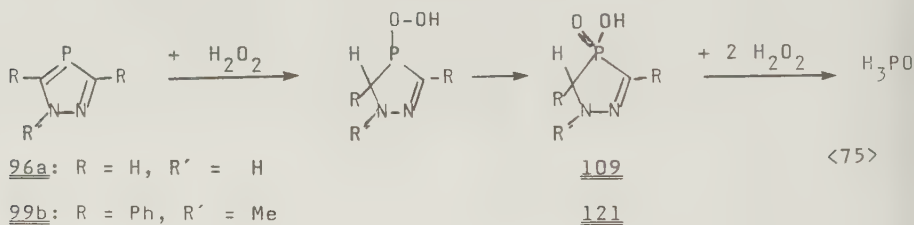
Kern	Zuordnung	<u>96b</u>	<u>107</u>
^{31}P		92.6 (dd) ^a	92.3 (dd) ^a
	$^2J_{\text{P}(3-\text{H})}$	47.5	45.4
	$^2J_{\text{P}(5-\text{H})}$	39.7	9.9
^1H	3-H	8.63 (d) ^c	8.44 (d) ^b
	$^2J_{\text{P}(3-\text{H})}$	47.5	46.9
	5-H	8.38	-
	$^2J_{\text{P}(3-\text{H})}$	39.7	
	NCH_3	4.12 (s)	3.94 (s)
^{13}C	C-3	163.7 (d) ^c	162.8 (d) ^b
	$^1J_{\text{PC}}$	62.5	60.3
	C-5	156.8 (d)	168.9 (d)
	$^1J_{\text{PC}}$	54.4	51.3
	NCH_3	42.4	37.3

a) in CH_2Cl_2 ; b) in CDCl_3 ; c) in CD_3CN .

5.3. Reaktionen am Phosphor

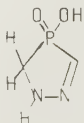
5.3.1. Oxidation

Von Luft, DMSO oder 1,2-Naphtochinon werden 1,2,4-Diazaphosphole nicht oxidiert. Erst die Anwendung von Wasserstoffperoxid führt zur Oxidation am Phosphor. Die Umsetzung wurde am Beispiel von 96c und 99b durchgeführt (Versuche 162 und 163). Als Hauptprodukt entsteht Phosphorsäure. Daneben sind im ^{31}P -NMR-Spektrum noch zwei Signale zu beobachten, die zu folgenden Zwischenprodukten der Oxidation gehören könnten (Gleichung <75>).



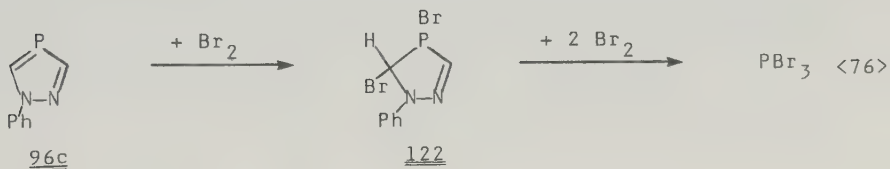
Die Oxidation von 96a bzw. 99b bewirkt einen beträchtlichen Hochfeldshift des ^{31}P -NMR-Signals der Produkte 109 bzw. 121. Das ^{31}P -NMR-Signal von 109 spaltet durch PH-Kopplung in Dublett von Triplets auf. Die PH-Kopplung der Triplets liegt mit 10.2 Hz in der Größenordnung einer PCH-Kopplung in Phosphinsäuren, während die aus dem Dublett ersichtliche Kopplung aus der Ausgangsverbindung erhalten geblieben ist.

Die ^{31}P -NMR-Daten der Verbindung 109 lassen folgende Struktur als möglich erscheinen:



5.3.2. Halogenierung

96c wird von Brom zum Phosphortribromid oxidiert (Versuch 164; Gleichung <76>). Als Zwischenstufe wird wahrscheinlich 122 durchlaufen.



Iod reagiert mit 96c nicht (Versuch 165).

C. E X P E R I M E N T E L L E R

T E I L

1. Analysen und Spektren

Die C-, H- und N-Werte wurden durch Verbrennungsanalysen ermittelt. Die Schmelzpunkte wurden im offenen Röhrchen bestimmt und sind unkorrigiert. Am Varian-FT-80-A-Gerät wurden ^{31}P -, ^{11}B -, ^{13}C - und ^{119}Sn -NMR-Spektren aufgenommen; am Jeol-FX-90-Q-Gerät ^1H -, ^{13}C - und ^{31}P -NMR-Spektren. Die chemischen Verschiebungen beziehen sich auf 85%ige H_3PO_4 , $\text{BF}_3 \cdot (\text{OEt})_2$, TMS und SnMe_4 als externem und auf TMS als internem Standard und sind zu tiefem Feld hin positiv angegeben.

Die Anteile der Produkte (in %) am Gesamtphosphor wurden aus den Intensitätsverhältnissen der ^{31}P -NMR-Signale berechnet.

Die UV-Spektren wurden an einem DMR 10-Gerät (Zeiss) aufgenommen.

2. Lösungsmittel

Acetonitril wurde vor Gebrauch 24 h über P_2O_5 gekocht und anschließend destilliert. THF wurde durch Rückflußkochen über Benzophenon/Natrium absolutiert. Alle übrigen Lösungsmittel wurden über eine Molekularsiebsäule ($4 \text{ \AA}$) absolutiert. Ethanol, Methanol und Acetonitril wurden über Molekularsieb $3 \text{ \AA}$ aufbewahrt, die übrigen Lösungsmittel über Molekularsieb $4 \text{ \AA}$.

3. Inertgas

Als Inertgas diente Spezialargon der Firma Linde, das zur Entfernung des Restsauerstoffs über eine eigens hergestellte Cr(II)-kontaktsäule [211] und anschließend zur Trocknung über Molekularsieb(5 Å) geleitet wurde. Die Gasleitungen bestanden aus Glasrohren und aus Perbunansschläuchen.

4. Ausgangsverbindungen

Verwendete Ausgangsverbindungen, die hier nicht beschrieben sind, standen entweder aus der Chemikaliensammlung des Arbeitskreises zur Verfügung oder waren käuflich erworben.

Säureamide (Methode A)

Zu einer Lösung von 150 mmol Natriumcarbonat, 100 mmol 40%iger wäßriger Dimethylaminlösung und 1 ml DMF in 120 ml Wasser werden 100 mmol Säurechlorid innerhalb 20 min zugetropft. Zur Vervollständigung der Reaktion wird 5 min auf 60° C erhitzt. Danach wird die Lösung dreimal mit je 100 ml Ether ausgeschüttelt. Die vereinigten organischen Phasen werden mit Magnesiumsulfat über Nacht getrocknet, abfiltriert und vom LM befreit. Der dabei anfallende Rückstand wird entweder durch Umkristallisation aus EtOH oder durch Destillation gereinigt.

Ausbeuten siehe Tabelle 60.

Tabelle 60: Synthesemethoden für Säureamide und erzielte Ausbeuten

Säureamid	Methode	Ausbeute (%)
$\text{Me}_2\text{N}(\text{cHex})\text{C}=\text{O}$	[218]	71 - 85
$\text{Me}_2(\text{tBu})\text{C}=\text{O}$	A	60 - 80
$\text{Me}_2\text{N}(\text{Ph})\text{C}=\text{O}$	A	71 - 85
$\text{Me}_2\text{N}(\text{p-OMe-C}_6\text{H}_4)\text{C}=\text{O}$	A	66
	B	94
$\text{Me}_2\text{N}(\text{p-NO}_2\text{-C}_6\text{H}_4)\text{C}=\text{O}$	A	70
$\text{Me}_2\text{N}(\text{SMe})\text{C}=\text{S}$	[219]	72
$\text{PhMeN}(\text{Ph})\text{C}=\text{O}$	A	88
$\text{Ph}_2\text{N}(\text{Ph})\text{C}=\text{O}$	A	28
	C	61
Phtalsäurebis(dimethylamid)	B ^a	86

a) bei 0°, mit Diethylamin

Säureamide (Methode B)

Zu einer Lösung von 100 mmol Säurechlorid in 300 - 400 ml Ether wird die äquivalente Menge an Triethylamin gegeben; anschließend leitet man in die Lösung bis zur Sättigung Dimethylamin (über KOH-Plättchen getrocknet) aus einer Stahlflasche ein. Der dabei in großen Mengen ausfallende weiße Niederschlag (HNEt_3Cl) wird abgefrittet und mit 100 ml Ether gewaschen. Nach Abziehen des LM

vom Filtrat wird der verbleibende Rückstand destilliert bzw. umkristallisiert.

Säureamide (Methode C)

7.10 g (41.95 mmol) Diphenylamin in 50 ml Benzol wurden mit 2.44 ml Benzoylchlorid versetzt. Die hellgelbe Lösung wurde 30 - 40 min lang auf 60 - 70°C erhitzt. Dabei und beim anschließenden Abkühlen fiel weißer Niederschlag aus (Diphenylammoniumchlorid). Nach Zugabe von 50 ml Ether fiel weiterer Niederschlag aus, der anschließend abgefrittet wurde. Zur vollständigen Entfernung des Diphenylammoniumchlorids wurde das Filtrat dreimal mit je 40 ml Wasser ausgeschüttelt. Danach wurde die organische Phase über Nacht mit Magnesiumsulfat getrocknet. Die abfiltrierte Lösung wurde vom Lösungsmittel befreit; der verbliebene weiße Rückstand im ÖV getrocknet.

Ausbeute: 3.47 g (60.5%)

Chlormethyleniminiumchloride

Die Darstellung erfolgte weitgehend nach den Vorschriften von H. H. Bosshard und Hch. Zollinger [18] sowie H. Eilingsfeld, M. Seefelder und H. Weidinger [17]; jedoch wurde der wesentlich besseren und ungefährlicheren Handhabbarkeit wegen Phosgen durch Oxalylchlorid ersetzt.

Tabelle 61: Reaktionsbedingungen, Ausbeute und ^1H -NMR-Daten von Chlormethyleniminiumchloriden.
iminiumchloriden

Chlormethyleniminium- chlorid	LM	Reaktions- T t (°C)	Ausbeute (%)	$\delta^1\text{H}$
$\text{NMe}_2(\text{H})\text{CCl}^+ \text{Cl}^-$	A	0 40 min	92-97	9.86 (s, 1 H, CH), 3.22 (s, br, 3 H, NMe), 3.09 (s, br, 3 H, NMe).
$\text{NMe}_2(\text{cHex})\text{CCl}^+ \text{Cl}^-$	A	RT 12 h	74	3.05 (s, 6 H, NMe), 3.00 - 1.28 (m, 9 H, cHex)
$\text{NMe}_2(\text{tBu})\text{CCl}^+ \text{Cl}^-$	A	RT 12 h	62-82	3.87 (s, 6 H, NMe), 1.57 (s, 9 H, CMe_3)
$\text{NMe}_2(\text{Ph})\text{CCl}^+ \text{Cl}^-$	A	RT 12 h	82-88	8.00 - 7.38 (m, 5 H, Ph), 3.84 (s, br, 6 H, NMe)
$\text{NMe}_2(\text{p-NO}_2\text{-C}_6\text{H}_4)\text{CCl}^+ \text{Cl}^-$	A	RT 12 h	85-89	3.09 (s, br, 3 H, NMe), 2.95 (s, br, 3 H, NMe)
$\text{NMe}_2(\text{p-OMe-C}_6\text{H}_4)\text{CCl}^+ \text{Cl}^-$	A	RT 12 h	71	3.90 (s, 3 H, OMe), 3.84 (s, br, 3 H, NMe), 3.79 (s, br, 3 H, NMe).

Chlormethyleniminium- chlorid	LM	Reaktions- t (°C)	Ausbeute (%)	$\delta^1\text{H}$
$(\text{Me}_2\text{N})_2\text{CCl}^+ \text{Cl}^-$	A	0	91	3.12 (s).
	B	85	69-79	4.00 (s, 4 H, CH_2), 3.10 (s, 6 H, NMe).
$\text{NMe}_2(\text{SMe})\text{CCl}^+ \text{Cl}^-$	B	80	36	
Phthalsäurebis(diethylamidchlorid)	C	60	71-74	8.04 - 7.97 (m, 4 H, Ph), 2.96 (q, 4 H, CH_2).
	A	81	79	4.21 (s, 3 H, NMe), 7.98 - 7.21 (m, 10 H, Ph).
$\text{NPh}_2(\text{Ph})\text{CCl}^+ \text{Cl}^-$	B	60	62	8.01 - 7.09 (m, Ph).
$(p\text{-Me}_2\text{N-C}_6\text{H}_4)_2\text{CCl}^+ \text{Cl}^-$	A	81	56	3.42 (s, 12 H, NMe).

A: Diethylether; B: Toluol; C: Monoglyme.

Zu 10 mmol Säureamid in 20 - 30 ml LM werden pro Carbonylgruppe 10 mmol Oxalylchlorid so zugetropft, daß sich eine mittelstarke gleichmäßige Gasentwicklung (CO und CO_2) ergibt (LM und Reaktionsbedingungen sind aus Tabelle 61 zu entnehmen). Der dabei ausfallende feine weiße Niederschlag wird abgefrittet, nötigenfalls mit Ether gewaschen und im ÜV getrocknet. Das Produkt ist in allen Fällen hygroskopisch und hydrolyseempfindlich.

Chlormethyleniminiumtetrafluoroborate

Zu einer Lösung von 25 mmol Chloromethyleniminiumchlorid in 30 ml Methylenchlorid werden 4.75 ml (25 mmol) 54 %ige etherische Tetrafluoroborsäure-Lösung gegeben. Nach Beendigung der dabei auftretenden HCl -Entwicklung wird das Lösungsmittel abgezogen, der verbleibende, meist weiße Niederschlag in 50 ml Ether suspendiert, danach abgefrittet und im ÜV getrocknet.

Quadratsäurechlorid wurde nach[218] aus Quadratsäure und Thionylchlorid in DMF hergestellt.

Iris(trimethylsilyl)phosphan

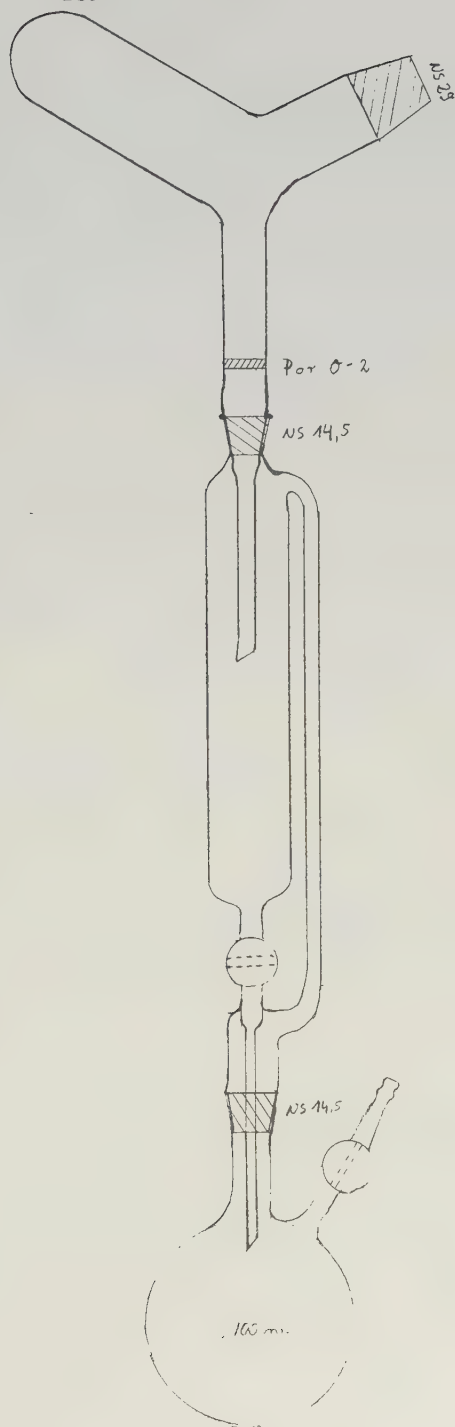
Die Darstellung erfolgt nach der Vorschrift von G. Becker und W. Hölderich [214]. Die Arbeit muß unbedingt unter getrocknetem Reinstargon erfolgen.

25.25 g (645.8 mmol) Kalium und 19.65 g (854.7 mmol) Natrium werden in kleine Stücke geschnitten, mit Benzol gewaschen und in einen Kolben mit seitlich angeschmolzener G-2-Fritte eingebracht. Nach Abziehen der Benzolreste im Vakuum werden die Alkalimetalle im leichten Argonstrom mit einem Heißluftfön (200°C) zum Schmelzen gebracht. Dabei bildet sich die silberfarbene, bei RT flüssige Kalium/Natrium-Legierung.

15.50 g (500.4 mmol) weißer Phosphor werden mit Benzol oder Monoglyme gewaschen, in ein Schlenckrohr mit Kern NS 29 überführt und im ÖV getrocknet. Danach wird der Phosphor unter Reinstargon in einen 2-l-Dreihalskolben, gefüllt mit 400 ml Monoglyme, eingebracht. Nach Aufsetzen eines Metallkühlers auf den Dreihalskolben wird der Phosphor durch Erhitzen auf 60°C unter Rühren geschmolzen.

Sodann wird die K/Na-Legierung in der skizzierten Anordnung durch kurzes Anlegen von Vakuum am unteren Schlenckkolben in den Tropftrichter übergeführt (das Fassungsvermögen des Tropftrichters sollte 150 ml nicht unterschreiten). Nach Belüften mit Argon wird der Tropftrichter auf den Dreihalskolben gesetzt und die Legierung während etwa 45 min tropfenweise in die siedende Phosphorsuspension eingetropft (exotherme Reaktion). Dabei fällt zuerst gelbes, dann schwarzes $\text{Na}_3\text{P}/\text{K}_3\text{P}$ aus.

Nach 24 h Rückflußkochen wird die Ölbadtemperatur auf 60 - 65°C



gesenkt und es werden 190.4 ml (163.0 g, 1500 mmol) Trimethylsilylchlorid während 2.5 h zugetropft. Dabei sollte die Ölbadtemperatur 80°C nicht überschreiten (exotherme Reaktion). Die Suspension verfärbt sich während des Zutropfens durch ausfallen des Kalium- und Natriumchlorid von schwarz nach grauweiß. Wenn die Suspension zu dick wird, kann unbedenklich weiteres Monoglyme zur Verdünnung zugegeben werden.

Nach weiteren 48 h Rückflußkochen wird der Niederschlag abgefrittet und mit 500 ml Monoglyme nachgewaschen. Vom rotbraunen Filtrat wird das LM im Vakuum abgezogen und der verbleibende Rückstand destilliert (Rückstand neigt zu Siedeverzügen).

Farblose Flüssigkeit (brennt an Luft), kristallisiert in Nadeln
Sdp. 54°C/10⁻³ Torr; Fp. ca. 18°

Ausbeute 65 - 80%

$\delta^{31}\text{P} = -251$

Diphenylphosphanoxid wurde aus Phosphorigsäurediethylester und Phenylmagnesiumbromid dargestellt [208].

$^{31}\text{P-NMR(THF)}$: $\delta = 17.9$

Natriumdiphenylphosphinit [210]

Die Umsetzung von 6.9 g (34 mmol) Ph_2PHO mit 1.2 g (52 mmol) Natrium in 50 ml THF ergab nach Abfritten vom gelben Niederschlag eine gelbe, 0.67 molare Lösung von NaP(O)Ph_2 in THF.

$^{31}\text{P-NMR(THF)}$: $\delta = 91.8$

Natriumdiethylphosphit [30]

Durch Umsetzung von 11.2 ml (87 mmol) Phosphonsäurediethylester mit 2.1 g (91 mmol) Natrium in 100 ml THF wurde eine 0.87 molare Lösung von $\text{NaPO}(\text{OEt})_2$ in THF dargestellt.

^{31}P -NMR(THF): $\delta = 151.6$

Lithiumdiphenylphosphid wurde aus Diphenylphosphan und Butyllithium dargestellt [209].

Lithiumtriphenylstannan wurde aus Triphenylchlorstannan und Lithium dargestellt [216].

Tetrabutylammoniumcyanid wurde aus Kaliumcyanid und Tetrabutylammoniumtetrafluoroborat dargestellt [217].

Beschreibung der Versuche 1 - 165

Die Versuche wurden, wenn nicht anders angeführt, unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluß in Argonatmosphäre durchgeführt. Die Glasgefäße wurden vor der Verwendung bei 100°C ausgeheizt, im ÖV evakuiert und anschließend mit Argon belüftet.

Versuch 1: 2:1-Umsetzung von N,N,N',N'-Tetramethylchlorformaminium-chlorid 11Cl mit Tris(hydroxymethyl)phosphan

Zu 3.42 g (20.0 mmol) 11Cl und 1.24 g (10.0 mmol) Tris(hydroxymethyl)phosphan in 50 ml MeCN wurden bei RT innerhalb 30 min 3.04 g (30.0 mmol) Triethylamin zugetropft. Die vorher farblose Lösung wurde gelb und heiß; Niederschlag fiel aus.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der Reaktionslösung: $\delta = -22.7$ (25Cl, 42%), 37.8 (37%); 41.8 ($\text{O}=\text{P}(\text{CH}_2\text{OH})_3$, 21%).

Der nach Rühren der Reaktionslösung über Nacht ausgefallene Niederschlag (HNEt_3Cl) wurde abgefrittet. Aus dem Filtrat fiel nach dem Einengen auf 1/3 des ursprünglichen Volumens gelber Niederschlag aus, der laut ^{31}P -NMR-Spektrum als einzige phosphorhaltige Verbindung 25Cl enthielt. Der Test mit 2N NaOH zeigte jedoch die Anwesenheit von Triethylammoniumchlorid im Niederschlag an. Die beiden Salze ließen sich auch nicht durch Umkristallisieren aus Chloroform voneinander trennen.

Versuch 2: Umsetzung von Chlormethylen-dimethyliminium-chlorid
4 mit Tris(hydroxymethyl)phosphan

Bei 0°C wurden zu 1.28 g (10.0 mmol) 4 in 30 ml MeCN 1.25 g (10.0 mmol) Tris(hydroxymethyl)phosphan gegeben. Innerhalb 30 min wurden zu der weißen Suspension 4.20 ml (3.05 g = 30.1 mmol) Triethylamin zugetropft. Dabei löste sich der Niederschlag. Im ^{31}P -NMR-Spektrum war das erwartete 18Cl nicht auszumachen. $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der Reaktionslösung: $\delta = 46.3$ (14%), 45.2 ($\text{O}=\text{P}(\text{CH}_2\text{OH})_3$, 25%), -24.6 ($\text{P}(\text{CH}_2\text{OH})_3$, 17%), -27.5 (18%), -28.8 (15%), -55.4 (11%).

Versuch 3: 2:1-Umsetzung von Chlormethylen-dimethyliminium-chlorid 4 mit Tris(hydroxymethyl)phosphan

Zu 2.56 g (20.0 mmol) 4 in 30 ml MeCN wurden bei 0°C 1.39 (11.2 mmol) Tris(hydroxymethyl)phosphan in 15 ml DMF gegeben. Der zunächst vorhandene farblose Niederschlag löste sich dabei auf. Es entstand eine klare gelbe Lösung, die über Nacht orange wurde. Laut ^{31}P -NMR-Spektrum war 18Cl neben nicht identifizierten Produkten entstanden.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der Reaktionslösung: $\delta = 40.0$ (18Cl, 15%), 34.4 (8%), 30.4 (15%), 29.9 (13%), 26.0 (32%), 25.7 (17%).

Versuch 4: Allgemeine Darstellung von 2-Phosphaallylchloriden

Zu 20 mmol Chlormethylen-iminium-chlorid oder Chlorformamidinium-chlorid, gelöst in 40 - 60 ml MeCN, werden 10 mmol Tris(trimethylsilyl)phosphan so zugetropft, daß der Siedepunkt des LM nicht überschritten wird. (Eventuell vorhandener Feststoff löst sich während der Reaktion.) Nach Beenden des Zutropfens wird über Nacht bei RT gerührt. Danach werden LM und bei der Reaktion entstandenes Trimethylchlorsilan im ÖV abgezogen, der verbleibende Rückstand über Nacht mit Ether digeriert, abgefrittet und im ÖV getrocknet.

Nicht ganz saubere Produkte werden aus EtOH, CH_2Cl_2 oder MeCN umkristallisiert. Befriedigende C,H,N-Analysen erreicht man jedoch, wenn man zuerst das Cl^- -Ion in das BF_4^- -Ion überführt (siehe Versuch 1, Abschnitt 1.1) und dann umkristallisiert.

Die Darstellung wurde ohne Änderung der Ausbeute in der Größenordnung von 0.1 bis 100 mmol Chlormethyleniminiumchlorid durchgeführt; in einem Fall mit 1 Mol (4).

Ausbeuten sind aus Tabelle 1, Schmelzpunkte aus Tabelle 62, die Ergebnisse der C,H,N-Analysen aus Tabelle 63 zu entnehmen.

Die ^{31}P -NMR-Daten sind in Tabelle 2, die ^1H -NMR-Daten in Tabelle 3 und die ^{13}C -NMR-Daten in Tabelle 5 zusammengefaßt.

Die UV/Vis-Daten stehen in Tabelle 9.

Tabelle 62: Schmelzpunkte von 2-Phosphaallylsalzen

2-Phosphaallyl- kation	Anion	Schmelzpunkt (°)
<u>18</u>	Cl	135 - 136
<u>19</u>	Cl	124 - 126
<u>19</u>	BF ₄	181 - 182
<u>20</u>	Cl	137 - 139
<u>22</u>	Cl	193 - 195
<u>22</u>	BF ₄	220 - 221
<u>23</u>	Cl	122 - 124
<u>23</u>	ClO ₄	159 (Verpuffung)
<u>23</u>	BF ₄	173.5 - 174.5
<u>24</u>	B ⁺ F ₄	191 - 192
<u>25</u>	Cl	193 - 195
<u>25</u>	ClO ₄	168 - 169
<u>25</u>	BF ₄	157 - 158
<u>25</u>	BPh ₄	169 - 171
<u>26</u>	BF ₄	190 - 191
<u>26</u>	BPh ₄	186 - 186.5
<u>27</u>	Cl	137 - 139
<u>28</u>	Cl	203 - 205

Tabelle 63: Ergebnisse der C,H,N-Analysen von 2-Phosphaallyl-salzen

2-Phospha- allylsalz	Summenformel (Molmasse)	Elementaranalyse		
		C	H	N
<u>18Cl</u>	$C_6H_{14}ClN_2P$ (180.6)	ber. 39.90 gef. 38.06	7.81 8.89	15.51 14.72
<u>18ClO₄</u>	$C_6H_{14}ClN_2O_4P$ (244.6)	ber. 29.46 gef. 29.46	5.77 6.05	11.45 10.86
<u>18BF₄</u>	$C_6H_{14}BF_4N_2P$ (232.0)	ber. 31.06 gef. 30.54	6.08 6.37	12.07 11.64
<u>22Cl</u>	$C_{18}H_{22}ClN_2P$ (332.8)	ber. 64.96 gef. 65.19	6.66 7.17	8.42 7.94
<u>22BF₄</u>	$C_{18}H_{22}BF_4N_2P$ (384.2)	ber. 56.28 gef. 55.99	5.77 5.90	7.29 6.84
<u>25ClO₄</u>	$C_{10}H_{24}ClN_2O_4P$ (350.7)	ber. 36.32 gef. 36.43	7.31 7.55	16.94 17.27
<u>25BPh₄</u>	$C_{34}H_{44}BN_4P$ (550.5)	ber. 74.18 gef. 73.84	8.06 8.00	10.18 10.15

Fortsetzung von Tabelle 63:

2-Phospha- allylsalz	Summenformel (Molmasse)	Elementaranalyse		
		C	H	N
<u>25BF</u> ₄	C ₁₀ H ₂₄ BF ₄ N ₄ P (318.1)	ber. 37.75 gef. 38.15	7.60 7.91	17.61 17.49
<u>26BPh</u> ₄	C ₃₄ H ₄₀ BN ₄ P (314.1)	ber. 74.72 gef. 75.46	7.38 7.80	10.25 9.86
<u>26BF</u> ₄	C ₁₀ H ₂₀ BF ₄ N ₄ P (314.1)	ber. 38.23 gef. 38.41	6.42 6.58	17.83 17.42
<u>28Cl</u>	C ₁₆ H ₂₄ ClN ₂ P (310.8)	ber. 61.82 gef. 61.89	7.78 8.05	9.01 9.17
<u>23ClO</u> ₄	C ₁₈ H ₂₀ ClN ₄ O ₈ P (486.8)	ber. 44.41 gef. 43.67	4.14 4.78	11.51 11.20

Versuch 5: 2:1-Umsetzung von (α -Chlor-benzyliden)-dimethyliminium-tetrafluoroborat 8BF₄ mit Tris(trimethylsilyl)phosphan

0.2070 g (0.810 mmol) 8BF₄ wurden in ein NMR-Rohr eingewogen, in 1.0 ml MeCN gelöst und mit 0.20 g (0.8 mmol) Tris(trimethylsilyl)phosphan versetzt. Die Lösung wurde dabei heiß und orange. Das ³¹P{¹H}-NMR-Spektrum zeigte das Signal von 22BF₄ bei $\delta = 114.7$.

Versuch 6: 4:1-Umsetzung von Tetramethyl-chlorformamidiniumchlorid 11Cl mit weißem Phosphor

0.36 g (2.9 mmol) weißer Phosphor wurde mit Benzol gewaschen, in ein Schlenkrohr überführt, im ÖV getrocknet und mit Reinstargon belüftet. Danach wurde der Phosphor zu 2.00 g (11.7 mmol) 11Cl in 25 ml PhCN gegeben. Nach Aufsetzen einer Destillationsbrücke auf das Reaktionsgefäß wurde unter leichtem Argonstrom erhitzt. Der Phosphor schmolz bei etwa 50°C Ölbadtemperatur; bei 90°C war fast der gesamte Niederschlag gelöst, bei 100°C fiel gelboranger Niederschlag aus, der sich bei 135°C braunorange färbte. Bei dieser Ölbadtemperatur destillierte PCl₃ über. Die Reaktionslösung wurde insgesamt 6 h bei 140°C gehalten. Während dieser Zeit wurden Proben für ³¹P-NMR-Spektren abgenommen.

Verbindung	$\delta^{31}\text{P}$	rel. Intensität nach	
		2 h/140°C	6 h/140°C
P_4	-518.4		-
<u>25Cl</u>	-22.2	100	100
	48.3	19	11
PCl_3	219.0	70	93

Danach wurde der orange Niederschlag, der 25Cl enthielt, abgefrittet und mehrmals mit Ether gewaschen. Der Niederschlag rauchte an Luft und entzündete sich. Diese Selbstentzündlichkeit ist vermutlich auf Reste an weißen Phosphor im Niederschlag zurückzuführen.

Vom Filtrat wurde das LM bei 36°C/0.8 Torr abdestilliert. Der aus 25Cl bestehende Rückstand wurde mit Benzol gewaschen. Auch der so gewonnene Rückstand entzündete sich an Luft. Dafür sind wahrscheinlich wiederum Reste an weißem Phosphor verantwortlich. Der Rückstand konnte auch durch Umkristallisation aus MeCN nicht weiter gereinigt werden.

Versuch 7: 4:1-Umsetzung von (α -Chlor-benzyliden)-dimethyliminiumchlorid 8Cl mit weißem Phosphor

0.38 g (3.1 mmol) weißer Phosphor wurden mit Benzol gewaschen, in eine Schlenkfritte übergeführt, im ÖV getrocknet, mit Reinstargon belüftet und zu 2.49 g (12.2 mmol) 8Cl, suspendiert in 50 ml Chlorbenzol, gegeben. Nach Aufsetzen einer Destillationsbrücke auf das Reaktionsgefäß wurde die Suspension erhitzt. Ab 40°C

Ölbadtemperatur färbte sich die Suspension gelb, bei 60°C war aller Niederschlag gelöst. Ab 90°C war in der helloran-gen Lösung dunkelorange-s Öl zu beobachten, das sich im Laufe der Reaktion wieder löste. Nach ca. 30 min bei 100°C begann PCl_3 überzudes-tillieren.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der Reaktionslösung: $\delta = -519.5$ (P_4), 115.0 (22Cl, rel. Int. = 100), 217.1 (PCl_3 , 140).

Nach insgesamt 16 h bei 100°C war orangegelber Niederschlag ausgefallen und laut ^{31}P -NMR-Spektrum befand sich kein PCl_3 mehr in Lösung.

Im WV wurde das LM abdestilliert. Der verbliebene Rückstand wurde mit Ether gewaschen und getrocknet. Er enthielt immer noch weißen Phosphor und entzündete sich daher an Luft.

Um zu überprüfen, ob das Produkt tatsächlich 22Cl war, wurde eine Probe des orangen Niederschlags in Methylenchlorid mit Methylhydrazin versetzt. Das ^{31}P -NMR-Spektrum dieser Lösung zeigte mit $\delta = 89.5$ das Signal vom 1-Methyl-3,5-diphenyl-1,2,4-diaza-phosphol 98b und bewies damit die Identität der Ausgangsverbindung 22Cl.

Versuch 8: 4:1-Umsetzung von (1-Chlor-2,2-dimethyl-propyliden)-dimethyliminium-chlorid 6 mit weißem Phosphor

1.01 g (8.2 mmol) weißer Phosphor wurden mit Benzol gewaschen, in eine Schlenkfritte überführt, im ÖV getrocknet, mit Reinstargon belüftet und zu 5.00 g (27.2 mmol) 6, suspendiert in 50 ml Chlor-

benzol, gegeben. Nach Aufsetzen einer Destillationsbrücke auf das Reaktionsgefäß wurde die Suspension unter leichtem Argonstrom auf 65°C erhitzt. Nach 10 min war die Suspension hellrot, nach 30 min tiefrot (Farbe von 20Cl). Es wurde auf 90 - 100°C weitererhitzt. Nach 1 h bei dieser Temperatur wurde der Versuch abgebrochen, da die Suspension hellorange geworden war. Im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum waren nur die Signale vom weißen Phosphor bei $\delta = -520.8$ und von PCl_3 bei $\delta = 218.1$ zu sehen.

Versuch 9: 4:1-Umsetzung von Chlormethylen-dimethyliminium-chlorid 4 mit weißem Phosphor

0.77 g (6.2 mmol) weißer Phosphor wurde mit Benzol gewaschen, in ein Schlenkrohr überführt, im ÖV getrocknet und mit Reinstargon belüftet. Danach wurde der Phosphor zu 3.13 g (24.5 mmol) 4 in 50 ml Chlorbenzol gegeben. Nach Aufsetzen einer Destillationsbrücke auf das Reaktionsgefäß wurde unter leichtem Argonstrom auf 60 - 70°C (Ölbadtemperatur) erhitzt. Es bildete sich ein brauner Klumpen und eine hellgelbe Lösung, aus der nach 30 min heller Niederschlag ausfiel. Laut ^{31}P -NMR-Spektrum waren nur weißer Phosphor mit $\delta = -520.8$ und PCl_3 mit $\delta = 218.1$ in Lösung. Der Niederschlag enthielt keinen Phosphor.

Versuch 10: Anionenaustausch in 2-Phosphaallylchloriden

Die Schmelzpunkte sind Tabelle 62, die Analysen Tabelle 63, die ^{31}P -NMR-Daten Tabelle 2, die ^1H -NMR-Daten Tabelle 3 und die ^{13}C -NMR-Daten Tabelle 5 zu entnehmen.

a) mit etherischer Tetrafluoroborsäure-Lösung

Eine gesättigte Lösung von 2-Phosphaallylchlorid in Ethanol wird mit HBF_4 in Ether im 10%igem Überschuß versetzt. Dabei fällt das BF_4 -Salz aus. Meist ist leichte Gasentwicklung zu beobachten (HCl). Der ausgefallene Niederschlag wird abgenutscht und heiß aus Ethanol umkristallisiert. Anstelle der etherischen kann auch wäßrige HBF_4 -Lösung verwendet werden.

Die Ausbeuten betragen 52 - 75%.

b) mit Ammoniumperchlorat

Die Lösung von 5 mmol 25Cl , 26Cl oder 22Cl in 10 ml Ethanol wurde mit der konzentrierten Lösung von Ammoniumperchlorat in Ethanol versetzt. Der dabei ausgefallene Niederschlag (25ClO_4 : zartgelbe seidig glänzende Plättchen; 26ClO_4 : farblos; 22ClO_4 : sonnengelb) wurde abgefrittet, getrocknet und, wenn nötig, aus Ethanol umkristallisiert.

Von der Darstellung des Perchlorats von 18 ist dringend abzuraten! 100 mg 18ClO_4 zerfielen explosionsartig beim Berühren

mit einem NMR-Rohr. Die Ursache war vermutlich elektrostatische Aufladung. 23ClO₄ verpuffte beim Versuch, den Schmelzpunkt zu ermitteln.

Nur 25ClO₄ ließ sich ohne Zerfall bis zum Schmelzpunkt erwärmen.

Die Ausbeuten betrugen 61 - 81%.

c) mit Natriumtetraphenylborat

Die konzentrierten Lösungen der Chloride von 25 bzw. 26 in Ethanol wurden mit der konzentrierten Lösung von Natriumtetraphenylborat in Ethanol vereinigt. Dabei fiel hellgelber (25BPh₄) bzw. fast farbloser (26BPh₄) Niederschlag aus, der abgefrittet, getrocknet und aus Ethanol umkristallisiert wurde. Die Ausbeuten betrugen 69 - 72%.

d) mit Kaliumiodid

Nach Versetzen von 10 ml einer gesättigten Lösung von 25Cl in Ethanol mit einer gesättigten ethanolischen Kaliumiodid-Lösung wurde der ausgefallene hellgelbe Niederschlag abgefrittet, getrocknet und aus Ethanol umkristallisiert, wobei 25I lange gelbe Nadeln ausbildete.

Die Ausbeuten betrugen 70 - 76%.

e) mit Kaliumtriiodomercurat

Kaliumtriiodomercurat wurde aus Kaliumiodid und Quecksilber(II)-iodid nach der Vorschrift von Gallais [148] hergestellt. Zu 1.33 g (5.0 mmol) 25Cl in 30 ml Ethanol wurden 3.19 g (5.0 mmol) Kaliumtriiodomercurat in 30 ml Ethanol gegeben. Dabei fiel hellgelber Niederschlag aus, der abgenutscht, getrocknet und aus Methylenchlorid umkristallisiert wurde.

Ausbeute: 2.90 g (72%) 25HgI₃.

Versuch 11: 1:1:1-Umsetzung von 11Cl, 10 und Tris(trimethylsilyl)-phosphan

Zu 0.83 g (5.03 mmol) 11Cl und 1.17g (5.00 mmol) 10 in 20 ml MeCN wurden bei -78°C innerhalb 10 min 1.25 g (4.99 mmol) Tris(trimethylsilyl)phosphan zugetropft. Die gelborange Lösung wurde auf RT erwärmt und anschließend 12 h gerührt. Nach Abziehen des LM wurde vom Rückstand ein ³¹P-NMR-Spektrum in CDCl₃ aufgenommen: δ = 113.2 (24Cl, 63%) und -22.3 (25Cl, 37%). Die Intensitätsunterschiede wurden von der unterschiedlichen Löslichkeit von 24Cl und 25Cl in CDCl₃ verursacht.

Versuch 12: 1:1-Umsetzung von 11Cl mit Tris(trimethylsilyl)-phosphan

Zu 2.27 g (9.06 mmol) Tris(trimethylsilyl)phosphan in 50 ml MeCN

wurden innerhalb 20 min 1.55 g (9.06 mmol) 11Cl in 20 ml MeCN zugetropft. Die hellgelbe Lösung zeigte im ^{31}P -NMR-Spektrum nur 25Cl ($\delta = -22.3$) und Tris(trimethylsilyl)phosphan ($\delta = -251.1$).

Versuch 13: 1:1-Umsetzung von 12 mit Tris(trimethylsilyl)-phosphan

Zu 3.00 g (17.74 mmol) 12 in 40 ml MeCN wurden innerhalb 10 min 4.56 g (18.19 mmol) Tris(trimethylsilyl)phosphan zugetropft. Die gelbe Lösung erwärmte sich dabei leicht. Nach 2 d Rühren bei RT wurde ein ^{31}P -NMR-Spektrum aufgenommen, in dem nur 26Cl ($\delta = -93.0$) und Tris(trimethylsilyl)phosphan ($\delta = -251.1$) zu erkennen waren.

Versuch 14: 1:1-Umsetzung von 11Cl mit Tris(trimethylsilyl)-phosphan

Zu 0.3646 g (2.13 mmol) 11Cl in 2 ml CH_2Cl_2 wurden bei -78°C 0.5 ml Tris(trimethylsilyl)phosphan gegeben. Nach Umschütteln wurden ^{31}P -NMR-Spektren bei -67°C , -50°C , -20°C , 0°C und 30°C aufgenommen. Alle Spektren zeigten nur die Signale von 25Cl und Tris(trimethylsilyl)phosphan.

Versuch 15: 1:1-Umsetzung von 11Cl mit Tris(trimethylsilyl)-
phosphan

Zu 0.90 g (3.59 mmol) Tris(trimethylsilyl)phosphan in 20 ml CH_2Cl_2 wurden bei -70°C 0.61 g (3.57 mmol) 11Cl in 20 ml $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeCN}$ (1:1) innerhalb 30 min zugetropft. Die gelbe Lösung ließ man auf RT kommen.

Im ^{31}P -NMR-Spektrum lag neben 25Cl nur Tris(trimethylsilyl)-phosphan vor.

Versuch 16: 1:1-Umsetzung von 8Cl mit Tris(trimethylsilyl)-
phosphan

Zu 1.10 g (4.39 mmol) Tris(trimethylsilyl)phosphan in 10 ml CH_2Cl_2 wurden bei -70°C innerhalb 1 h 0.90 g (4.41 mmol) 8Cl in 15 ml MeCN zugetropft. Nach Erwärmen auf RT wurde von der orangefarbenen Lösung ein ^{31}P -NMR-Spektrum aufgenommen. Es lagen nur 22Cl und Tris(trimethylsilyl)phosphan vor.

Versuch 17: 1:1-Umsetzung von 10 mit Tris(trimethylsilyl)-
phosphan bei 100°C

Zu 1.33 g (5.68 mmol) 10, suspendiert in 30 ml Toluol, wurden bei 60°C 1.42 g (5.67 mmol) Tris(trimethylsilyl)phosphan in 10 ml Toluol innerhalb 1 h zugetropft. Währenddessen wurde auf 100°C Ölbadtemperatur weitererhitzt. Die Suspension färbte sich schon

beim ersten Tropfen Tris(trimethylsilyl)phosphan orange (Farbe von 24Cl). Etwas Trimethylchlorsilan destillierte über. Das ^{31}P -NMR-Spektrum der Reaktionslösung zeigte nur die Signale von 24Cl ($\delta = 113.2$) und Tris(trimethylsilyl)phosphan ($\delta = -251.1$).

Versuch 18: 1:1-Umsetzung von 25Cl mit 2BF₄

In einem NMR-Rohr wurden 0.1103 g (0.269 mmol) 2BF₄ und 0.0845 g (0.317 mmol) 25Cl in 2.5 ml MeCN 60 h auf 60 - 70°C erhitzt. Das ^{31}P -NMR-Spektrum zeigte danach nur die Signale der Ausgangsverbindungen bei $\delta = -22.3$ (25Cl, 76%) und -103.4 (2BF₄, 34%). Die Intensitätsunterschiede kommen durch die unterschiedliche Löslichkeit der beiden Salze zustande.

In den Versuchen 19 - 22 wurden das jeweilige 2-Phosphaallylsalz und 4 in äquimolaren Mengen in ein NMR-Rohr eingewogen und mit 2 ml MeCN versetzt. Dabei blieb ein Teil der Ausgangsverbindungen ungelöst. Von den Reaktionslösungen wurden ^{31}P -NMR-Spektren aufgenommen.

Versuch 19: Umsetzung von 25Cl mit 4

0.1401 g (0.525 mmol) 25Cl und 0.0901 g (0.704 mmol) 4, 1.5 ml

MeCN.

Verbindung	$\delta^{31}\text{P}$	rel. Intensität		
		sofort	1 d	1.5 a
	52.2	28	43	-
	15.2	35	39	-
<u>33</u>	-6.2	-	22	-
<u>25Cl</u>	-22.2	100	100	100
	-74.3	168	-	

Versuch 20: Umsetzung von 12Cl mit 4

0.3912 g (1.489 mmol) 12Cl und 0.1961 g (1.532 mmol) 4. Dabei wurde die hellorange Lösung heiß. Beim Abkühlen fiel heller Niederschlag aus.

Verbindung	$\delta^{31}\text{P}$	rel. Intensität		
		sofort	1 d	1.5 a
PCl_3	219.0	-	-	11
	24.8	76	161	107
	-14.2	57	47	35
<u>34</u>	-37.8	146	130	46
<u>12Cl</u>	-93.3	100	100	100
	-96.8	83	-	-
	-107.1	24	89	43

Versuch 21: Umsetzung von 22Cl mit 4

0.2145 g (0.645 mmol) 22Cl und 0.0883 g (0.690 mmol) 4

Verbindung	$\delta^{31}\text{P}$	rel. Intensität		
		sofort	1 d	1.5 a
PCl_3	219.8	-	45	-
<u>22Cl</u>	112.3	100	100	100
<u>32</u>	56.0	44	66	82
<u>18Cl</u>	41.1	38	88	-

Versuch 22: Umsetzung von 20Cl mit 4

0.3784 g (1.292 mmol) 20Cl und 0.1761 g (1.376 mmol) 4.

Verbindung	$\delta^{31}\text{P}$	rel. Intensität		
		sofort	19 d	1.5 a
PCl_3	219.9	-	-	35
<u>18Cl</u>	41.2	43	172	100
<u>20Cl</u>	32.7	100	100	-

Versuch 23: Umsetzung von 18Cl mit (α -Benzyliden)chlor-methylen-dimethyliminiumchlorid 8Cl

0.1457 g (0.807 mmol) 18Cl und 0.1717 g (0.841 mmol) 8Cl wurden in 2 ml MeCN gelöst; von der hellorangen Lösung wurden ^{31}P -NMR-Spektren gemessen.

Verbindung	$\delta^{31}\text{P}$	rel. Intensität		
		5 min	1 d	1 mon
PCl_3	213.0	-	-	46
	134.5	8	13	-
<u>32</u>	56.6	-	-	12
<u>18Cl</u>	40.8	100	100	100

Versuch 24: Umsetzung von 25Cl mit 8Cl

0.0129 g (0.386 mmol) 25Cl und 0.0949 g (0.465 mmol) 8Cl wurden in 2 ml MeCN gelöst. Nach 2 d bei RT war im ^{31}P - $\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum nur das Signal der Ausgangsverbindung zu sehen. Deshalb wurde die Lösung auf 60°C erhitzt.

Verbindung	$\delta^{31}\text{P}$	rel. Intensität		
		20 h/60°C	60 h/60°C	100 h/60°C
PCl_3	218.6	-	-	6
	134.7	-	-	10
<u>35</u>	48.8	36	52	50
<u>25Cl</u>	-22.2	100	100	100

Versuch 25: Umsetzung von 2-Phosphaallylsalzen mit Wasserstoffperoxid

In einem NMR-Rohr wurde eine Probe 2-Phosphaallylsalz in EtOH gelöst und mit 30 %iger Wasserstoffperoxid-Lösung in Wasser bis zur Entfärbung versetzt. Die Lösung siedete dabei.

Die ^{31}P -NMR-Daten sind in Tabelle 16 zusammengestellt.

Versuch 26: Oxidation von 25Cl mit Ozon

In die Lösung von 0.3012 g (1.129 mmol) 25Cl in 2 ml MeCN wurde bei RT 5 min lang ein O_3/O_2 -Strom eingeleitet und der Fortgang der Reaktion ^{31}P -NMR-spektroskopisch verfolgt. Die zuvor gelbe Lösung wurde bei der Reaktion warm und entfärbte sich.

^{31}P -NMR-Spektrum der Reaktionslösung: $\delta = -5.3$ (41Cl).

Versuch 27: Umsetzung von 18Cl mit Ozon

In die Lösung von 0.2236 g (1.238 mmol) 18Cl in 2 ml MeCN wurde bei RT 6 min lang ein O_3/O_2 -Strom eingeleitet und der Fortgang der Reaktion ^{31}P -NMR-spektroskopisch verfolgt. Die Lösung wurde bei der Reaktion warm.

^{31}P -NMR-Spektrum der Reaktionslösung: $\delta = 7.9$ (38).

Versuch 28: Veränderung von 20Cl an Luft.

Eine offen an Luft stehengelassene Probe von 20Cl wurde nach 1 d klebrig und zerlief. Innerhalb zwei Wochen wurde die zuvor tiefrote Probe zusehends heller. Danach bestand die Probe aus einem weißen Festkörper und einer farblosen öligen Flüssigkeit. Das Gemisch roch stark nach dem typischen Geruch von 2,2-Dimethylpropansäure-N,N-dimethylamid. Der mit Indikatorstäbchen (Merck) bestimmte pH der öligen Flüssigkeit lag bei 1. Von der öligen Flüssigkeit wurde eine Probe abgenommen und ^{31}P -NMR-spektroskopisch untersucht.

^{31}P -NMR-Spektrum (ohne LM): $\delta = 0.4$.

Die Flüssigkeit besteht wahrscheinlich aus Phosphorsäure.

Versuch 29: Umsetzung von 25Cl mit DMSO

0.1957 g (0.73 mmol) 25Cl in 2 ml CH_2Cl_2 wurden mit 0.10 ml (0.11 g = 1.41 mmol) DMSO versetzt. Die Lösung wurde nach 1 d bei RT vermessen.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CH_2Cl_2): $\delta = -4.9$ (29%); -5.6 (41Cl, 71%).

Versuch 30: Umsetzung von 18Cl mit d_6 -DMSO

Bei der Aufnahme der ^1H -NMR-Spektren von 18Cl in d_6 -DMSO bei steigender Temperatur taucht neben den N-Methyl-Signalen von 18Cl ab 100°C ein Signal bei $\delta = 2.53$ auf, das bei Temperaturerhöhung

weiter anwächst. Es ist dem Dioxid 38 zuzuschreiben. Die Oxidation vervollständigt sich bei 152°C unter starker Gasentwicklung.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (d_6 -DMSO): $\delta = 0.5$ (38).

Versuch 31: Darstellung von 41Cl aus 25Cl und Wasserstoffperoxid

Zu 0.80 g (3.00 mmol) 1,1,3,3-Tetrakis(dimethylamino)-2-phosphallylchlorid 25Cl in 20 ml Ethanol werden 0.60 ml (6.0 mmol H_2O_2) 30 %ige Wasserstoffperoxid-lösung in Wasser gegeben. Die zuvor gelbe Lösung wird dabei heiß und entfärbt sich innerhalb 10 min.; weißer Niederschlag fällt aus. Nach Einengen der Lösung auf die Hälfte wird der ausgefallene Niederschlag abgefrittet und im ÖV getrocknet.

Ausbeute: 0.83 g (93 %) 41Cl. - Schmp.: 194 - 196°C (Zers.)

Die Umkristallisation aus Ethanol ergab farblose Kristalle.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (D_2O): $\delta = -3.1$. - ^1H -NMR (D_2O): $\delta = 3.30$ (s; NCH_3). - $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR ($\text{D}_2\text{O}/\text{CD}_3\text{CN}$): $\delta = 170.5$ (d, $^1\text{J}_{\text{PC}} = 138.6$ Hz; PC), 44.8 (d, $^3\text{J}_{\text{PC}} = 2.8$ Hz; NCH_3).

UV-Spektrum (H_2O): $\lambda_{\text{max}} = 278$ nm ($\log \epsilon = 4.00$)

$\text{C}_{10}\text{H}_{24}\text{ClN}_4\text{O}_2\text{P} \cdot 1.5 \text{H}_2\text{O}$ (325.8)

Ber.	C 36.87	H 8.35	N 17.20
Gef.	C 37.39	H 8.20	N 16.66
Gef.*	C 36.90	H 8.11	N 16.96

* nach 4 h Trocknen bei 0.001 Torr

Versuch 32: Darstellung von 4IClO₄ und 4ICl aus 25ClO₄

Eine Probe 25ClO₄, gelöst in Aceton, wurde auf 60°C erhitzt. Beim Abkühlen fielen farblose Kristalle von zuerst 4IClO₄ und dann 4ICl aus.

Schmp. 224 - 226°C (Zers.): 4IClO₄

³¹P{¹H}-NMR (MeCN): $\delta = -5.3$. - ¹H-NMR (CD₃CN): $\delta = 3.34$ (s; NMe). - ¹³C{¹H}-NMR (D₂O/CD₃CN): $\delta = 168.6$ (d, ¹J_{PC} = 138.5 Hz; PC), 42.9 (d, ³J_{PC} = 2.2 Hz; NMe)

Versuche 33 - 36: Protonierung von 2-Phosphaallylsalzen

Die ³¹P-NMR-Daten der Produkte 45 - 52 sind in Tabelle 64 zusammengefaßt.

Von den in den nachfolgend beschriebenen Weisen erhaltenen Lösungen wurden ³¹P-NMR-Spektren aufgenommen.

Versuch 33: mit Chlorwasserstoff in Methylenchlorid

Zu 0.2 - 0.3 mmol 2-Phosphaallylsalz, gelöst in 0.4 ml CH₂Cl₂, wurde Chlorwasserstoff, getrocknet über konz. Schwefelsäure, solange eingeleitet, bis sich die Lösung entfärbte (1 - 3 min).

Tabelle 64: ^{31}P -NMR-Daten der Dicarbeniophosphansalze 45 - 52

Versuch	2-Phosphaallylsalz	Säure/LM	$\delta^{31}\text{P}$	$^1\text{J}_{\text{PH}}$ (Hz)	Produkt
34	<u>19BF₄</u>	$\text{HBF}_4/\text{Et}_2\text{O}$	-71.9	281.3	<u>45</u>
35	<u>20Cl</u>	H_2SO_4 konz.	-50.3	286.6	<u>46</u>
35	<u>22BF₄</u>	H_2SO_4 konz.	-34.3	278.5	<u>47</u>
34	<u>24BF₄</u>	$\text{HBF}_4/\text{Et}_2\text{O}$	-38.6	271.0	<u>48</u>
38	<u>25Cl</u>	$\text{H}_2\text{SO}_4/\text{EtOH}$	-80.3	*	<u>49</u>
35	<u>25Cl</u>	H_2SO_4 konz.	-79.8	273.3	<u>49</u>
36	<u>25Cl</u>	HCl/EtOH	-78.8	*	<u>49</u>
33	<u>25Cl</u>	$\text{HCl}/\text{CH}_2\text{Cl}_2$	-72.9		<u>49</u>
35	<u>26Cl</u>	H_2SO_4 konz.	-126.6	262.7	<u>50</u>
35	<u>26Cl</u>	FSO_3H konz.	-127.1	261.8	<u>50</u>
35	<u>27Cl</u>	H_2SO_4 konz.	-57.7	265.8	<u>51</u>
37	<u>29Cl</u>	$\text{HBF}_4/\text{Et}_2\text{O}/\text{EtOH}$	-26.0	*	<u>53</u>
37	<u>30Cl</u>	$\text{HBF}_4/\text{Et}_2\text{O}/\text{EtOH}$	-105.4	*	<u>52</u>

* Die PH-Kopplung ist wegen des raschen Protonenaustausches zwischen dem 2-Phosphaallylsalz und dem Lösungsmittel nicht sichtbar.

Versuch 34: mit Tetrafluoroborsäure

Zu 0.2 - 0.3 mmol 2-Phosphaallylsalz in einem 5 mm NMR-Rohr wurden 0.4 ml $\text{HBF}_4/\text{Et}_2\text{O}$ -Lösung gegeben. Das Phosphaallylsalz löste und erwärmte sich dabei.

Versuch 35: mit Schwefelsäure oder Fluorsulfonsäure

Zu 0.2 - 0.3 mmol 2-Phosphaallylsalz in einem 5 mm NMR-Rohr wurden 0.4 ml konzentrierte Schwefelsäure oder Fluorsulfonsäure gegeben. Das 2-Phosphaallylsalz löste sich dabei unter Erwärmung und Entfärbung.

Die Reaktionslösung aus der Umsetzung von 25C1 mit konz. Schwefelsäure wurde bis zum Auftreten der gelben Farbe von 25 mit Wasser versetzt. Der mit Universalindikatorpapier festgestellte pH der Lösung lag bei 1.

Versuch 36: mit Chlorwasserstoff in Ethanol

Zu einer Lösung von 0.2 - 0.3 mmol 2-Phosphaallylsalz in 0.4 ml Ethanol wurde Chlorwasserstoff, getrocknet über konz. Schwefelsäure, bis zur Entfärbung der Lösung eingeleitet (ca. 5 min).

Versuch 37: mit Tetrafluoroborsäure in Ethanol

Zu einer Lösung von 0.2 - 0.3 mmol 2-Phosphaallylsalz in 0.4 ml Ethanol wurde $\text{HBF}_4/\text{Et}_2\text{O}$ -Lösung bis zur Entfärbung zugegeben (ca. 0.2 ml).

Versuch 38: mit Schwefelsäure in Ethanol

0.2 - 0.3 mmol 2-Phosphaallylsalz in einem 5 mm NMR-Rohr wurden in 0.4 ml Ethanol gelöst und bis zur Entfärbung mit konz. Schwefelsäure versetzt (ca. 0.1 ml).

Versuche 39, 40, 41:

54 und 55 sind in Wasser gut, in MeCN mäßig und in Alkoholen wenig, 56 in allen genannten LM gut löslich. Als LM ist aber nur MeCN gut geeignet, da 54, 55 und 56 mit den anderen genannten LM Reaktionen eingehen (siehe Kap. 3.2.3.). Zur Aufnahme der ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren, bei denen die Löslichkeit von 54 oder 55 in MeCN nicht ausreichte, wurde soviel D_2O zugegeben, bis sich der Festkörper gerade löste. Die Messung wurde unverzüglich danach vorgenommen.

Versuch 39: Umsetzung von 25Cl mit Methyljodid zu Bis(N,N,N',N')-tetramethylformamidinio-methyl-phosphan-diiodid 54

Zu 4.79 g (18.0 mmol) 25Cl in 80 ml MeCN wurden 2.24 ml (5.10 g, 35.9 mmol) Methyljodid gegeben. Die hellgelbe Lösung wurde 2 d bei RT gerührt. Dabei fiel blaßgelber, kristalliner Niederschlag aus, der abgefrittet, mit Methylenchlorid cremefarben gewaschen und im ÖV getrocknet wurde. Umkristallisation aus MeCN ergab farblose, stark lichtbrechende Kristalle an 54.

Ausbeute: 7.13 g (79%). - Schmp: 207 - 209°C (Zers.). - ^{31}P

$\{^1\text{H}\}$ -NMR (MeCN): $\delta = -17.4$. - ^1H -NMR (CD_3CN): $\delta = 3.31$ (d, $^4\text{J}_{\text{PH}} = 1.7$ Hz; 24 H, NMe_2), 2.24 (d, $^2\text{J}_{\text{PH}} = 4.2$ Hz; 3 H, PMe). - $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR ($\text{CD}_3\text{CN}/\text{D}_2\text{O}$): $\delta = 176.7$ (d, $^1\text{J}_{\text{PC}} = 31.1$ Hz; P-C), 45.7 (d, $^3\text{J}_{\text{PC}} = 5.5$ Hz; NMe_2), 9.5 (d, $^1\text{J}_{\text{PC}} = 15.9$ Hz; PMe).

Tabelle 65: ^1H -NMR-Daten von 54 bei tiefen Temperaturen in

CD_3CN

Temp. (°C)	PMe		NMe	
	$\delta^1\text{H}$	$^2\text{J}_{\text{PH}}$ (Hz)	$\delta^1\text{H}$	$^4\text{J}_{\text{PH}}$ (Hz)
30	2.24	4.15	3.31	1.71
4	2.21	3.91	3.29	1.71
-15	2.19	3.81	3.27	1.61
-32	2.17	3.96	3.25	1.61
-50	2.14(br)	4.10	3.24	1.47

UV(H₂O): $\lambda_{\max}$ = 225.5 nm (log ϵ = 4.27), 262 nm (3.70),
285 nm (3.70).

C₁₁H₂₇I₂N₄P (500.1)

Ber.	C 26.42	H 5.44	N 11.20
Gef.	C 26.65	H 5.74	N 11.26

Versuch 40: Umsetzung von 26Cl mit Methyljodid zu Bis(N,N'-
dimethylimidazolidinio)-methyl-phosphan-diiodid 55

Zu 1.00 g (3.8 mmol) 26Cl in 30 ml MeCN wurden 0.48 ml (1.09 g =
7.7 mmol) Methyljodid gegeben. Die blaßgelbe Lösung wurde 2 d bei
RT gerührt. Der dabei ausgefallene weiße Niederschlag wurde
abgefrittet, im ÖV getrocknet und aus MeCN umkristallisiert.
Ausbeute: 1.10 g (58%) stark lichtbrechende farblose Kristalle an
55.

³¹P{¹H}-NMR(MeCN): δ = -51.0. - ¹H-NMR(CD₃CN/D₂O): δ =
4.24 (s; 8 H, NCH₂), 3.45 (s; 12 H, NMe), 2.39 (d, ²J_{PH} =
6.6 Hz; 3 H, PMe). - ¹³C{¹H}-NMR(CD₃CN/D₂O): δ = 166.4
(d, ¹J_{PC} = 46.2 Hz; P-C), 53.2 (s; NCH₂), 37.1 (d; ³J_{PC}
= 7.7 Hz; NMe), 6.7 (d, ¹J_{PC} = 15.6 Hz; PMe).
C₁₁H₂₃I₂N₄P (496.1)

Ber.	C 26.63	H 4.67	N 11.29
Gef.	C 27.23	H 5.05	N 10.94

55 ist zwar in DMSO löslich, jedoch sollte man längeres Stehen
der Lösung vermeiden. Schon nach 15 min zeigte eine Lösung von 55
in d₆-DMSO ein zusätzliches ³¹P-NMR-Signal bei δ = 15.5

(q, $^2J_{PH} = 15.5$ Hz), das nach 7 d bei RT auf die dreifache Intensität von 55 angewachsen war.

Versuch 41: Umsetzung von 25Cl mit Benzylbromid zu Bis(N,N,N',N'-tetramethyl-amidinio)-benzyl-phosphan-dibromid 56

Zu 1.50 g (5.6 mmol) 25Cl in 30 ml MeCN wurden 1.34 ml (1.93 g = 1.1 mmol) Benzylbromid gegeben. Nach 3 d Rühren bei RT wurde von der gelben Lösung das LM abgezogen. Der verbliebene gelbe, stark schäumende Rückstand 56 wurde viermal mit jeweils 40 ml Pentan ld lang gerührt, um das entstandene Benzylchlorid zu entfernen. Der Rückstand aus 56 wurde dabei cremefarben und pulvrig.

Ausbeute: 2.13 g (79%) stark hygroskopisches 56 das in MeCN und in Alkoholen gut löslich ist.

$^{31}P\{^1H\}$ -NMR(CD₃CN): $\delta = -13.9$. - ^1H -NMR(CD₃CN): $\delta =$

7.71 - 7.61 (m; Aromaten-H), 7.41 - 7.22 (m; Aromaten-H), 4.62 (d, $^2J_{PH} = 6.5$ Hz; 2 H, PCH₂), 3.21 (d, $^4J_{PH} = 1.8$ Hz;

12 H, NMe). $^{13}C\{^1H\}$ -NMR(CD₃CN): $\delta = 176.2$ (d, $^1J_{PC} = 46.9$ Hz;

P-C), 133.8 (d, $^2J_{PC} = 9.5$ Hz; C-ipso), 131.2 (d, $^4J_{PC} = 7.3$ Hz;

C-meta), 130.1 (d, $^3J_{PC} = 2.9$ Hz; C-ortho), 45.8 (d, $^3J_{PC} = 5.1$ Hz; NMe), 34.5 (d, 20.5 Hz; PCH₂).

C₁₇H₃₁Br₂N₄P (482.3)

Ber.	C 42.36	H 6.48	N 11.61
Gef.	C 42.68	H 7.19	N 11.87

Versuch 42: Umsetzung von 22BF₄ mit Trimethyloxoniumtetrafluoroborat zu Bis(α -benzyliden-dimethyliminio)-methyl-phosphan-di(tetrafluoroborat) 53

Zu 0.78 g (2.0 mmol) 22BF₄ in 20 ml CH₂Cl₂ wurden 0.30 g (2.0 mmol) Trimethyloxoniumtetrafluoroborat gegeben. Die zuvor dunkelorange Lösung hellte dabei auf. Leichte Gasentwicklung war zu beobachten. Nach 2 d Rühren bei RT wurde der ausgefallene hellgelbe Niederschlag von der nunmehr gelben Lösung abgetrennt und im ÖV getrocknet. Der Niederschlag aus 53 wurde in 5 ml CHCl₃ digeriert und anschließend aus MeCN umkristallisiert.

Ausbeute: 0.73 g (74 %) gelbe Quadrate. - Schmp.: 178 - 180°C

³¹P{¹H}-NMR(CD₃CN): δ = 4.2. - ¹H-NMR(CD₃CN): δ = 7.77 -

7.48 (m; 6 H, Aromaten-H), 6.94 - 6.84 (m; 4 H, Aromaten-H), 4.09 (s; 6 H, NMe), 3.43 (d, ⁴J_{PH} = 2.6 Hz; 6 H, NMe), 1.52 (d, ²J_{PH} = 6.7 Hz; 3 H, PMe).

C₁₉H₃₃B₂F₈N₂P (486.0)

Ber.	C 46.97	H 5.18	N 5.76
Gef.	C 46.54	H 5.52	N 6.16

Versuch 43: 54 und Säuren

54 wurde in einem 5 mm NMR-Rohr mit 0.4 ml Säure versetzt. 54 löste sich, die Lösung erwärmte sich nicht. Laut ³¹P{¹H}-NMR-Spektrum unverändert vor (δ = -15.4).

a) 0.0854 g (0.171 mmol) 54, 2 N H₂SO₄

b) 0.0831 g (0.166 mmol) 54, konz. HCl

Versuch 44: 54 und Trimethyloxoniumtetrafluoroborat

0.50 g (1.0 mmol) 54 und 0.15 g (1.0 mmol) Trimethyloxoniumtetrafluoroborat wurden in 10 ml CH_2Cl_2 2 d bei RT gerührt. Danach lag im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum nur 54 mit $\delta = -17.1$ vor.

Versuch 45: 54 und Bortrifluorid-Etherat

Zu 1.01 g (2.02 mmol) 54 wurden 0.25 ml (2.03 mmol) $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ gegeben. Die Reaktionslösung zeigte nach 3 d Rühren bei RT nur das $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Signal von 54 bei $\delta = -15.8$.

Versuche 46 - 62:

Die aus der Literatur bekannten ^{31}P -NMR-Verschiebungen gleicher oder ähnlicher Verbindungen zu den Verbindungen 57, 59, 60, 61, 62, 63, 64, 67 und 68 sind in Tabelle 27 zu finden.

Versuch 46: 54 und Wasser

In einem 5 mm NMR-Rohr wurden 0.0854 g (0.171 mmol) 54 in 0.4 ml Wasser 60 h auf 70°C erwärmt. Danach hatte 54 zu 57a abreagiert. $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR(H_2O , 11 h, 70°C): $\delta = 33.2$ (MeP(O)HOH 57a, 11%), 1.0 (5%), -15.4 (54, 84%). - ^{31}P -NMR(H_2O , 60 h, 70°C): $= 33.2$ (dq, $^1\text{J}_{\text{PH}} = 545.1$ Hz, $^3\text{J}_{\text{PH}} = 15.0$ Hz; MeP(O)HOH 57a, 94%, 1.0 (s; 6%).

Versuch 47: 55 und Wasser

0.096 g (0.194 mmol) 55 in 0.4 ml MeCN wurden in einem 5 mm NMR-Rohr mit 0.1 ml Wasser versetzt. 55 hatte nach 2 d bei RT vollständig zu 57a abreagiert.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR(MeCN/H₂O, 2 h, RT): $\delta = 33.3$ (57a, 7%), -48.0 (55, 93%). - ^{31}P -NMR(MeCN/H₂O, 2 d, RT): $\delta = 33.3$ (dq, $^1\text{J}_{\text{PH}} = 551.0$, $^3\text{J}_{\text{PH}} = 15.2$ Hz; 57a).

Von einer für ein ^{13}C -NMR-Spektrum verwendeten Probe von 55 in CD₃CN/D₂O wurde nach 4 d bei RT ein ^{31}P -NMR-Spektrum aufgenommen.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR: $\delta = 32.0$ (t, $^1\text{J}_{\text{PD}} = 84.3$ Hz; MeP(O)DOD, d-57a).

Versuch 48: 54 und Wasser (1:1, später 1:2)

In ein 5 mm NMR-Rohr wurden 0.175 g (0.350 mmol) 54, 0.4 ml MeCN und 0.006 ml (0.333 mmol) Wasser gefüllt. 54 löste sich dabei wenig.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR(MeCN 2 d, RT): $\delta = 1.1$ (30%), -16.1 (54, 70%). - ^{31}P -NMR(MeCN, 24 h, 80°C): $\delta = 35.2$ (q, $2\text{J}_{\text{PH}} = 14.6$ Hz; vermutlich Nebenprodukt $\text{MeP}(\text{O})\text{OH}(\text{C}(\text{NMe}_2)_2)^+ \text{I}^-$), 16%), 32.6 (dq, $^1\text{J}_{\text{PH}} = 551.1$, $^2\text{J}_{\text{PH}} = 15.3$ Hz; $\text{MePH}(\text{O})\text{OH}$ 57a, 36%), 1.4 (s; H_3PO_4 , 32%), -16.5 (q, $^2\text{J}_{\text{PH}} = 5.2$ Hz; 54, 16%).

Nach dem Erhitzen hatte sich der Niederschlag zum großen Teil gelöst. Nach Zugabe von weiteren 0.006 ml (0.333 mmol) Wasser wurde nochmals 52 h auf 80°C erhitzt.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR(MeCN, 52 h, 80°C): δ = 32.6 (57a, 91%), 1.4 (9%).

Die blaßgelbe Lösung enthielt danach blaßgelbe Kristalle an Formamidiniumiodid 65I.

Versuch 49: 56 und Wasser (1:2)

In einem 5 mm NMR-Rohr wurde die gelbe Lösung von 0.089 g (0.185 mmol) 56 in 0.4 ml CD_3CN mit 0.007 ml (0.389 mmol) Wasser versetzt, wobei sofort viel weißer Niederschlag ausfiel. Nach 2 d bei 80°C hatte 56 zur Hälfte zu 57b abreagiert. Das Signal einer Zwischenstufe war nicht auszumachen.

^{31}P -NMR(MeCN): δ = 31.8 (dm, $^1\text{J}_{\text{PH}}$ = 548.4, $^2\text{J}_{\text{PH}}$ = 18.0 Hz; 57b), -13.5 (56). - ^1H -NMR(CD_3CN): 65Br: δ = 8.08 (s; 1 H, CH), 3.19 (s; 12 H, NMe); [108]: (CDCl_3 , Cl statt Br): δ = 8.80 (CH), 3.45 (NMe). - 57b: = 7.58 - 7.10 (m; Aromaten-H, überlagert von Aromaten-H aus 56), 6.96 (d, br, $\Delta_{1/2}$ = 5.1 Hz, $^1\text{J}_{\text{PH}}$ = 548.4 Hz; 1 H, PH), 4.89 (s, br, $\Delta_{1/2}$ = 10.2 Hz; 2 H, PCH_2). - 56: δ = 7.58 - 7.10 (m; Aromaten-H, überlagert von Aromaten-H aus 57b), 4.61 (d, $^2\text{J}_{\text{PH}}$ = 6.2 Hz; PCH_2).

Versuch 50: 54 und NaOH

1.05 g (2.10 mmol) 54 in 20 ml Wasser wurden mit 1.06 ml (2.12 mmol) 2 N NaOH versetzt. Die Reaktionslösung wurde dabei heiß und dunkelgelb. Die nach dem Abkühlen hellgelbe Reaktionslösung enthielt nur ein phosphorhaltiges Produkt 58.

$^{31}\text{P-NMR}(\text{H}_2\text{O}/\text{NaOH})$: $\delta = 27.6$ (dq, $^1\text{J}_{\text{PH}} = 509.8$ Hz, $^2\text{J}_{\text{PH}} = 14.5$ Hz).

Nach dem Eindampfen und Trocknen im ÖV blieb ein weißer Rückstand, der NMR-spektroskopisch untersucht wurde.

$^1\text{H-NMR}(\text{CD}_3\text{CN})$: 58: $\delta = 7.73$ (d, breit, $^1\text{J}_{\text{PH}} = 504.5$ Hz), 1.07 (dd, $^2\text{J}_{\text{PH}} = 14.5$ Hz, $^3\text{J}_{\text{HH}} = 1.9$ Hz; PMe). - 65I:

$\delta = 8.07$ (s; 1 H, CH), 3.13 (s; 12 H, NMe); [108]: (CDCl₃, Cl statt I): $\delta = 8.80$ (CH), 3.45 (NMe), [27]: (CDCl₃, ClO₄ statt I): $\delta = 7.64$ (CH), 3.35 (NMe). - $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}(\text{CD}_3\text{CN})$: 65I:

$\delta = 153.8$ (s; CH), 43.6 (s; NMe), 38.0 (s; NMe); [108]: (CDCl₃, Cl statt I): $\delta = 156.4$ (CH), 45.8 (NMe), 39.7 (NMe). Die C,H,N-Analyse des Rückstands ergab eine rechnerische Zusammensetzung aus zwei Äquivalenten Formamidiniumiodid 65I und einem Äquivalent Natriummethylphosphinat 58.

$\text{C}_5\text{H}_{13}\text{IN}_2$ (228.1)	ber.	C 26.33	H 5.75	N 12.28
$\text{CH}_4\text{O}_2\text{PNa}$ (102.0)	ber.	C 11.77	H 3.95	N -

berechnet für das Gemisch

2 (<u>46I</u>) + (<u>58</u>)	ber.	C 21.48	H 5.15	N 8.19
	gef.	C 22.30	H 5.70	N 8.67

Versuch 51: 54 und Diethylamin

0.5609 g (1.121 mmol) 54 (mit Spuren von Wasser) in 2.0 ml MeCN wurden mit 0.12 ml (0.085 g = 1.16 mmol) Diethylamin (über KOH getrocknet) versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde handwarm, 54 löste sich. Nach 2 min fiel aus der hellgelben Reaktionslösung etwas feiner hellgelber Niederschlag aus.

^{31}P -NMR(MeCN, nach 15 min): $\delta = 17.3$ (q, $^2J_{\text{PH}} = 14.6$ Hz; 67, 78%), 14.9 (dq, $^1J_{\text{PH}} = 481.6$, $^2J_{\text{PH}} = 14.2$ Hz; 68, 22%). -

Um die Reaktion zu vervollständigen, wurde 2 h auf 50°C erhitzt.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR(MeCN): $\delta = 30.2$ (6%), 21.9 (10%), 17.1 (67, 67%), 15.0 (68, 17%).

Versuch 52: 54 und Diisopropylamin in Acetonitril

0.131 g (0.262 mmol) 54 (mit Spuren von Wasser) in 0.4 ml MeCN wurde mit 0.038 ml (0.027 g = 0.268 mmol) Diisopropylamin (abgemessen mit Mikroliterspritze) versetzt. Die Suspension erwärmte sich und der zuvor reichlich vorhandene Niederschlag ging in Lösung. Nach 1 min fiel etwas feiner weißer Niederschlag aus. Danach wurden ^{31}P -NMR-Messungen vorgenommen.

^{31}P -NMR(MeCN, 45 min): $\delta = 17.2$ (q, $^2J_{\text{PH}} = 14.7$ Hz; 67, 73%), 13.5 (dq, $^1J_{\text{PH}} = 478.6$, $^2J_{\text{PH}} = 14.1$ Hz; 68, 27%). $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -

NMR(MeCN, 10 d): $\delta = 17.2$ (67).

Es wurden weitere 0.038 ml (0.027 g = 0.268 mmol) Diisopropylamin

zugegeben.

$^{31}\text{P-NMR}(\text{MeCN})$: $\delta = 22.5$ (br, 28%), 17.9 (q, $^2J_{\text{PH}} = 14.6$ Hz; 67, 29%), 14.8 (dq, $^1J_{\text{PH}} = 481.6$, $^2J_{\text{PH}} = 13.8$ Hz; 68, 35%), 11.5 (m; 8%).

Versuch 53: 54 und MeOH (1:1)

0.170 g (0.340 mmol) 54 in 0.4 ml MeCN wurden mit 0.014 ml MeOH versetzt. Ein Teil von 54 blieb als Bodenkörper. Nach 1 d bei RT war keine Reaktion erfolgt. Deshalb wurde 4 d auf 80°C erhitzt. Während der Reaktion löste sich 54 und es bildeten sich fast farblose Kristalle von 65I aus.

$^{31}\text{P-NMR}(\text{MeCN}, 4 \text{ d}, 80^\circ\text{C})$: $\delta = 38.3$ (X-Teil eines $\text{A}_3\text{B}_3\text{MX}$ -Systems, $^1J_{\text{PH}} = 545.1$, $^2J_{\text{PH}} = 14.8$, $^3J_{\text{PH}} = 12.4$ Hz; 59a, 84%), 26.1 (dq, $^1J_{\text{PH}} = 524.5$, $^2J_{\text{PH}} = 14.8$ Hz; 62a, 16%)

Nach Zugabe von weiteren 0.014 ml MeOH war laut dem nach 3 h gemessenen $^{31}\text{P-NMR}$ -Spektrum nur noch 59a in der Reaktionslösung.

Versuch 54: 56 und MeOH

0.063 g (0.130 mmol) 56 in 0.4 ml CDCl_3 wurden mit 0.005 ml MeOH versetzt und die hellgelbe Lösung 1 d auf 60°C erhitzt. Etwas 65I kristallisierte in farblosen Kristallen aus.

$^{31}\text{P-NMR}(\text{CDCl}_3)$: $\delta = 55.8$ (m, nicht ausgewertet; 63c, 30%), 41.1 (X-Teil eines $\text{A}_3\text{B}_2\text{MX}$ -Systems, $^1\text{J}_{\text{PH}} = 554.0$, $^2\text{J}_{\text{PH}} = 18.2$, $^3\text{J}_{\text{PH}} = 11.8$ Hz; 59b, 51%), 26.2 (dt, $^1\text{J}_{\text{PH}} = 509.1$, $^2\text{J}_{\text{PH}} = 17.3$ Hz; 62c, 19%)

Nach Entfernen des LM wurde der Rückstand in $\text{CD}_3\text{CN}/\text{D}_2\text{O}$ aufgenommen

$^1\text{H-NMR}(\text{CD}_3\text{CN}/\text{D}_2\text{O})$: d-65Br: $\delta = 3.15$ (s; NMe); [108]: (CDCl_3 , Cl statt Br): $\delta = 8.80$ (CH), 3.45 (NMe), [27]: (CDCl_3 , ClO_4 statt Br): $\delta = 7.64$ (CH), 3.35 (NMe).

Versuch 55: 55 und MeOH

0.102 (0.206 mmol) 55 in einem 5 mm NMR-Rohr wurden mit 0.4 ml MeOH versetzt und bei RT 3 d stehengelassen. Das zuvor größtenteils als Bodenkörper vorhandene 55 löste sich vollständig. Etwas 66I kristallisierte farblos aus.

$^{31}\text{P-NMR}(\text{MeOH}, 3 \text{ d})$: $\delta = 41.2$ (X-Teil eines $\text{A}_3\text{B}_3\text{MX}$ -Systems, $^1\text{J}_{\text{PH}} = 555.4$, $^2\text{J}_{\text{PH}} = 14.6$, $^3\text{J}_{\text{PH}} = 12.9$ Hz; 59a, 72%), 6.6 (dq, $^1\text{J}_{\text{PH}} = 611.3$, $^2\text{J}_{\text{PH}} = 11.5$ Hz; 62b, 18%), 1.3 (s; 2%), -9.8 (s; 7%).

Der nach Abziehen des LM verbliebene Rückstand wurde in CD_3CN aufgenommen, wobei sich nur ein Teil löste.

$^1\text{H-NMR}(\text{CD}_3\text{CN})$: 66I: $\delta = 8.40$ (br, s; 1 H, C-H), 3.84 (d, $^4\text{J}_{\text{HH}} = 0.9$ Hz; 4 H, $-\text{CH}_2-$), 3.09 (d, $^4\text{J}_{\text{HH}} = 0.6$ Hz; 6 H, NMe).

Versuch 56: 55 und Ethanol

0.089 g (0.179 mmol) 55 wurden mit 0.4 ml Ethanol versetzt und 1.5 d auf 70°C erwärmt. Danach hatte sich der ursprünglich vorhandene Niederschlag an 55 vollständig gelöst; zugleich hatten sich farblose Kristalle gebildet (66I).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR(EtOH): $\delta = 60.2$ (64b, 25%), 37.2 (60, 50%), 32.0 (25%).

Versuch 57: 54 und Ethanol

0.102 g (0.204 mmol) 54 wurden mit 0.4 ml Ethanol versetzt und 2 d auf 70°C erwärmt, wobei sich der Bodenkörper an 54 löste und sich wenig farblose Kristalle an 65I bildeten.

^{31}P -NMR(EtOH): $\delta = 52.8$ (m; 16%), 51.9 (m; 63b, 30%), 51.5 (m; 16%), 37.3 (X-Teil eines $\text{A}_2\text{B}_3\text{MX}$ -Systems, $^1\text{J}_{\text{PH}} = 551.2$, $^2\text{J}_{\text{PH}} = 15.1$, $^3\text{J}_{\text{PH}} = 9.0$ Hz; 60, 31%), 2.9 (s; 7%).

Versuch 58: 54 und Isopropanol

0.154 g (0.308 mmol) 54 in einem 5 mm NMR-Rohr wurden mit 0.4 ml Isopropanol versetzt. Es entstand eine blaßgelbe Lösung und viel weißer Niederschlag, der sich erst nach 2 d Erhitzen auf 80°C vollständig gelöst hatte.

^{31}P -NMR(Isopropanol, 2 d, 80°C): $\delta = 33.2$ (X-Teil eines AB_3MX -Systems, $^1\text{J}_{\text{PH}} = 545.2$, $^2\text{J}_{\text{PH}} = 15.2$, $^3\text{J}_{\text{PH}} = 9.5$ Hz; 61).

Nach dem Abziehen des LM wurde der Rückstand in CD_3CN aufgenommen, wobei sich jedoch nur die nicht phosphorhaltige Verbindung löste.

$^1\text{H-NMR}(\text{CD}_3\text{CN})$: 65I: $\delta = 8.03$ (s; 1 H, C-H), 3.21 (s; 12 H, NMe);
[108]: (CDCl_3 , Cl statt I): $\delta = 8.80$ (CH), 3.45 (NMe), [27]:
(CDCl_3 , ClO₄ statt I): $\delta = 7.64$ (CH), 3.35 (NMe).

Versuch 59: 54 und d₆-Methanol

0.0873 g (0.175 mmol) 54 wurden in 0.4 ml CD_3OD gegeben und bei RT stehengelassen. Während der Beobachtungszeit löste sich 54 und es bildeten sich farblose Kristalle an 46I. Der Fortgang der Reaktion wurde $^{31}\text{P-NMR}$ -spektroskopisch verfolgt.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}(\text{CD}_3\text{OD}, 5 \text{ min})$: $\delta = -15.4$ (54). - $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}(\text{CD}_3\text{OD}, 8 \text{ d})$: $\delta = 41.2$ (t, $^1\text{J}_{\text{PD}} = 84.1$ Hz; d₄-59a, 36%), 1.3 (H_3PO_4 , 17%), -15.8 (54, 47%). - $^{31}\text{P-NMR}(\text{CD}_3\text{OD}, 1.5 \text{ mon})$: $\delta = 41.1$ (tq, verbreitert, $^1\text{J}_{\text{PD}} = 84.1$, $^2\text{J}_{\text{PH}} = 15.7$, $^3\text{J}_{\text{PD}} = 2.6$ Hz; d₄-59a, 25%), 21.8 (dq, $^1\text{J}_{\text{PH}} = 501.1$, $^2\text{J}_{\text{PH}} = 14.4$ Hz; 62a, 13%), 21.4 (tq, $^1\text{J}_{\text{PD}} = 76.2$, $^2\text{J}_{\text{PH}} = 14.4$ Hz; d-62a, 56%) 1.5(s; H_3PO_4 , 6%).
 $^1\text{H-NMR}(\text{CD}_3\text{OD}, 8 \text{ d})$: 54: $\delta = 3.43$ (d, $^4\text{J}_{\text{PH}} = 1.7$ Hz, 24 H, NMe), 2.38 (d, $^2\text{J}_{\text{PH}} = 4.2$ Hz; 3 H, PMe). - d₄-59a: $\delta = 1.54$ (d, $^2\text{J}_{\text{PH}} = 15.4$ Hz; PMe). - unbekanntes Signal: $\delta = 4.60$ (s). Weitere Signale waren wegen Überlagerung mit deuterierten Verbindungen aus CD_3OD nicht auszumachen.

Versuch 60: 54 und Natriummethylat in Methanol

Zu 0.4399g (0.480 mmol) 54 und 0.0521 g (0.964 mmol) Natriummethylat wurden 2 ml MeOH gegeben. Die Lösung wurde dabei heiß und farblos; weißer Niederschlag von 65I fiel aus.

^{31}P -NMR(MeOH): δ = 53.7 (m; 63a, 5%), 40.6 (X-Teil eines $\text{A}_3\text{B}_3\text{MX}$ -Systems, $^1\text{J}_{\text{PH}}$ = 556.1, $^2\text{J}_{\text{PH}}$ = 14.1, $^3\text{J}_{\text{PH}}$ = 12.0 Hz; 59a, 31%), 21.0 (dq, $^1\text{J}_{\text{PH}}$ = 496.4, $^2\text{J}_{\text{PH}}$ = 14.3 Hz; 62a, 64%).

Der Niederschlag an 65I wurde abfiltriert, das Filtrat vom MeOH befreit und der verbliebene Rückstand in CD_3CN aufgenommen.

^1H -NMR(CD_3CN): 62a: δ = 7.03 (dq, $^1\text{J}_{\text{PH}}$ = 498.8 Hz, J_{HH} = 1.9 Hz; 1 H, PH), 2.88 (s; NMe, Zuordnung versuchsweise), 2.74 (d, $^4\text{J}_{\text{PH}}$ = 0.6 Hz; 12 H, NMe, Zuordnung versuchsweise), 1.18 (dd, $^3\text{J}_{\text{PH}}$ = 14.5 Hz, J_{HH} = 1.9 Hz). - 59a: δ = 7.06 (dq, $^1\text{J}_{\text{PH}}$ = 550.0 Hz, J_{HH} = 2.1 Hz), 3.01 (d, $^3\text{J}_{\text{PH}}$ = 12.0 Hz; 3 H, OMe), 1.48 (dd, $^3\text{J}_{\text{PH}}$ = 15.2 Hz, J_{HH} = 2.1 Hz). - 65I: δ = 7.91 (s; 1 H, CH), 2.57 (s; 12 H, NMe); [108]: (CDCl_3 , Cl statt I): δ = 8.80 (CH), 3.45 (NMe), [27]: (CDCl_3 , ClO_4 statt I): δ = 7.64 (CH), 3.35 (NMe).
 ^1H -NMR(CD_3CN , 2 mon /RT): 62a: δ = 7.73 (dq, $^1\text{J}_{\text{PH}}$ = 509.9 Hz, $^3\text{J}_{\text{HH}}$ = 2.0 Hz; PH), 1.24 (dd, $^3\text{J}_{\text{PH}}$ = 14.9 Hz, $^1\text{J}_{\text{HH}}$ = 2.0 Hz; PMe).

Versuch 61: 54 und Tetrabutylammoniumfluorid in Methanol

0.2977 g (0.595 mmol) 54 und 0.2203 g (0.63 mmol)

Tetrabutylammoniumfluorid (mit 25% Wasser) wurden in 2.0 ml

Methanol gelöst, wobei die Lösung kochte und sich blaßgelb färbte.

^{31}P -NMR(MeOH, nach 15 min): $\delta = 40.7$ (X-Teil eines $\text{A}_3\text{B}_3\text{MX}$ -Systems, $^1\text{J}_{\text{PH}} = 556.0$, $^2\text{J}_{\text{PH}} = 14.9$, $^3\text{J}_{\text{PH}} = 12.0$ Hz; 59a, 11%), 20.4 (dq, $^1\text{J}_{\text{PH}} = 496.5$, $^2\text{J}_{\text{PH}} = 14.3$ Hz; 62a, 89%).

Nach Abziehen des LM wurde der weiße Rückstand in D_2O aufgenommen.

^{31}P -NMR(D_2O): $\delta = 26.6$ (62a). - ^1H -NMR(D_2O): 65I: $\delta = 7.48$

(s; 1 H, CH), 2.60 (s; 12 H, NMe); [108]: (CDCl_3 , Cl statt I):

$\delta = 8.80$ (CH), 3.45 (NMe), [27]: (CDCl_3 , ClO_4 statt I): $\delta = 7.64$

(CH), 3.35 (NMe). - 62a: $\delta = 6.93$ (dq, $^1\text{J}_{\text{PH}} = 509.3$, $^3\text{J}_{\text{HH}} = 2.1$ Hz; 1 H, PH), 1.15 (dd, $^2\text{J}_{\text{PH}} = 14.4$, $^3\text{J}_{\text{HH}} = 2.1$ Hz; 3 H, PMe).

Versuch 62: 55 und Ethanol (1:2, später 1:3)

0.092 g (0.185 mmol) 55 wurden in einem 5 mm NMR-Rohr in 0.4 ml CD_3CN mit 0.022 ml (0.37 mmol) EtOH versetzt und 66.5 h auf 80°C erhitzt. Der wenige vorhandene Bodenkörper an 55 hatte sich danach gelöst; farblose Kristalle an 66I hatten sich gebildet.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR(CD_3CN): $\delta = 56.5$ (64b, 40%), 34.5 (60, 30%), 27.1 (62b, 14%), -77.3 (16%).

Nach Zugabe von weiteren 0.011 ml (0.19 mmol) Ethanol wurde nochmals ^{31}P -NMR-spektroskopisch untersucht.

^{31}P -NMR(CD_3CN): $\delta = 56.5$ (m, nicht ausgewertet, 64b, 50%), 34.5 (X-Teil eines $\text{A}_2\text{B}_3\text{MX}$ -Systems, $^1\text{J}_{\text{PH}} = 538.3$, $^2\text{J}_{\text{PH}} = 13.7$, $^3\text{J}_{\text{PH}} = 8.9$ Hz; 60, 50%). - ^1H -NMR(CD_3CN): 66I: $\delta = 8.38$ (s; C-H), 3.84 (s; $-\text{CH}_2-$), 3.09 (s; NMe). - 60: $\delta = 7.10$ (dq, $^1\text{J}_{\text{PH}} = 537.7$, $^3\text{J}_{\text{HH}} = 2.1$ Hz; 1 H, PH), 3.98 (m; 2 H, POCH_2), 1.41 (dd, $^2\text{J}_{\text{PH}} = 15.1$, $^3\text{J}_{\text{PH}} = 2.2$ Hz; 3 H, PMe), 1.23 (t, $^2\text{J}_{\text{HH}} = 7.1$ Hz; 3 H, OCH_2CH_3); [28,29]: $\delta = 6.87$ (PH), 4.08 (CH_2), 1.51 (PMe), 1.25 (OCH_2CH_3). - Et_2O : $\delta = 3.47$ (q, $^3\text{J}_{\text{HH}} = 7.1$ Hz; 4 H, OCH_2), 1.06 (t, $^3\text{J}_{\text{HH}} = 7.1$ Hz; 6 H, Me); [30]: $\delta = 3.36$ ($^3\text{J}_{\text{HH}} = 7.0$ Hz; OCH_2), 1.16 ($^3\text{J}_{\text{HH}} = 7.0$ Hz; Me).

Versuch 63: Umsetzung von 25Cl mit Chlor

In eine Lösung von 0.1668 g (0.625 mmol) 25Cl in 2.0 ml CHCl_3 wurde 5 min lang Chlor (Über konz. Schwefelsäure getrocknet) eingeleitet. Die Lösung wurde dabei heiß; weißer Niederschlag fiel aus.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR(CHCl_3): $\delta = 219.1$ (PCl_3 , 79%), 71.4 (21%).

Der ausgefallene Niederschlag an Chlormethyleniminiumchlorid 11Cl wurde abgefrittet und getrocknet.

^1H -NMR(CDCl_3) von 11Cl: $\delta = 3.01$ (s; NMe)

Versuch 64: Umsetzung von 25Cl mit Brom

Zu 0.2362 g (0.885 mmol) 25Cl in 2.0 ml CHCl_3 wurden 0.87 ml einer 1.02 M Brom/ CHCl_3 -Lösung gegeben.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR(CHCl_3): δ = 68.1 (30%), -4.4 (7%), -22.5 (25Cl, 63%).

Danach wurden weitere 0.87 ml (0.9 mmol) 1.02 M Brom/ CHCl_3 -Lösung zugegeben.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR(CHCl_3): δ = 226.1 (PBr_3 , 24%), 68.1 (24%), -4.6 (9%), -22.5 (25Cl, 43%).

Aus der mittelbraunen Lösung kristallisierte etwas weißer Niederschlag (vermutlich 11Br) aus, der abgefrittet, mit wenig Ether gewaschen und getrocknet wurde. Er gab kein ^{31}P -NMR-Signal.

^1H -NMR(CD_3CN): 11Br: δ = 3.08 (s; NMe).

Versuch 65: Umsetzung von 25Cl mit Iod

1.13 g (4.24 mmol) 25Cl und 1.08 g (4.24 mmol) Iod wurden in 30 ml Chloroform gelöst und 3 d bei RT gerührt. Im danach aufgenommenen ^{31}P -NMR-Spektrum war nur das Signal von 25Cl auszumachen.

Versuch 66: Umsetzung von 26Cl mit Brom

Zu 0.2814 g (1.071 mmol) 26Cl wurden 1.50 ml (1.1 mmol) einer 0.71 M Brom/ CHCl_3 -Lösung gegeben. Unter Aufschäumen und Erwärmung löste sich 26Cl und es entstand eine hellgelbe Reaktionslösung. Im nach 5 min gemessenen ^{31}P -NMR-Spektrum war als einziges Signal dasjenige bei δ = -103.5 auszumachen. Danach wurden 0.5 ml Ethanol zugegeben. Hellgelber Niederschlag 66Br fiel aus.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR(CHCl_3): $\delta = 8.7$ ($\text{HP}(\text{O})(\text{OEt})_2$, 37%), -0.2 (11%), -0.5 (28%), -9.0 (11%), -9.8 (13%).

Der Niederschlag an 66Br wurde abgefrittet und getrocknet. Er gab kein ^{31}P -NMR-Signal.

^1H -NMR(CD_3CN): 66Br: $\delta = 8.20$ (s; 1 H), 4.08 (d, $J = 0.7$ Hz; 4 H, CH_2), 3.42 (s; 6 H, NMe).

Versuch 67: Umsetzung von 22Cl mit Brom

Bei Zugabe von 1.45 ml (1.0 mmol) einer 0.71 M Brom/ CHCl_3 -Lösung zu 0.3425 g (1.029 mmol) 22Cl schäumte die Lösung auf, wurde heiß und entfärbte sich. Es fiel gelber Niederschlag aus, der sich nach 10 min wieder löste.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR(CHCl_3/RT):

Verbindung	$\delta^{31}\text{P}$	Intensität (%) nach		
		10 min	2 d	16 d
PBr_3	225.3	6	7	-
$\text{LPBr}_2^+ \text{Br}^-$	154.7	6	10	40
<u>22Cl</u>	117.4	23	30	5
$\text{L}_2\text{PBr}^{2+} (\text{Br}^-)_2$	63.7	43	53	55
	-84.2	22	-	-

$\text{L} = \text{Me}_2\text{N}(\text{Ph})\text{C}$

Versuch 68: Umsetzung von 25Cl mit Chlor in Ethanol

Durch eine Lösung von 0.2610 g (0.978 mmol) 25Cl in 2 ml EtOH wurde 5 min Chlor (über konz. Schwefelsäure getrocknet) geleitet. Die Lösung wurde dabei heiß und entfärbte sich.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR(EtOH, 15 min, RT): $\delta = 9.1$ (OPH(OEt)₂, 16%); 3.8 (OPHL₂Cl₂, 50%), -0.5 (OP(OEt)₂LC1, 20%), -1.6 (OP(OEt)₃, 14%). - $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR(EtOH, 5 d, RT): $\delta = -0.5$ (OP(OEt)₂LC1, 20%), -1.6 (OP(OEt)₃, 57%), -2.1 (23%).

Die Lösung veränderte sich auch nach 8 mon Stehen bei RT nicht mehr.



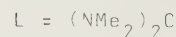
Versuch 69: Umsetzung von 25Cl mit Brom in Ethanol

Zu 1.00 g (3.75 mmol) 25Cl in 30 ml EtOH wurden 0.19 ml (0.59 g = 3.69 mmol) Brom gegeben. Brom entfärbte sich dabei und die Lösung kochte.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR(EtOH, 12 h, RT): $\delta = 89.3$ (68, 23%), 8.4 (5%), -0.4 (12%), -1.5 (O=P(OEt)₃, 9%), -4.2 (O=P(OEt)₂Br₂, 11%), -21.7 (25Cl, 40%).

Nach Zugabe von weiteren 0.19 ml (3.69 mmol) Brom wurde die Lösung wieder heiß und färbte sich mittelbraun.

^{31}P -NMR(EtOH, 6 d, RT): $\delta = -0.5$ (quin, $^3\text{J}_{\text{PH}} = 9.3$ Hz; O=P(OEt)₂LBr, 12%), -1.7 (sep, $^3\text{J}_{\text{PH}} = 7.7$ Hz; O=P(OEt)₃, 50%), -1.9 (s; 14%), -4.4 (t, $^3\text{J}_{\text{PH}} = 8.7$ Hz; O=P(OEt)₂Br₂, 24%).



Nach Rühren über Nacht bei RT fiel hellgelber Niederschlag aus, der abgefrittet und getrocknet wurde. Er bestand vermutlich aus einem 1:1-Gemisch von Tetramethylformamidiniumbromid 65Br und Tetramethylbromformamidinium-bromid 11Br.

$^1\text{H-NMR}(\text{CD}_3\text{CN})$: δ = 7.57 (s; CH, 1 H, 65Br), 3.35 (s; NMe, 24 H, 11Br und 65Br).

Versuch 70: Umsetzung von 25Cl mit Iod in Ethanol

Nach Zugabe von 40 ml Ethanol zu 2.76 g (10.35 mmol) 25Cl und 2.63 g (10.36 mmol) Iod wurde die Suspension heiß; gelber und schwarzer, klebrig wirkender Niederschlag fielen aus.

$^{31}\text{P-NMR}(\text{EtOH}, 5 \text{ min}, \text{RT})$: δ = 89.8 (verbreitert; 68b, 61%), 48.6 (s; 5%), -4.5 (s; 5%), -21.0 (s; 25Cl, 29%).

Nach 1 d bei RT war der schwarze Niederschlag verschwunden.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}(\text{EtOH}, 1 \text{ d}, \text{RT})$: δ = 89.9 (68b, 29%), 8.3 (OPH(OEt)₂, 8%), 0.8 (10%), -21.0 (25Cl, 53%).

Nach Einengen der Suspension auf die Hälfte wurde der gelbe Niederschlag abgefrittet, mit Ether gewaschen und im ÖV getrocknet. Er war nicht phosphorhaltig, enthielt aber Iodid-Ionen (durch $\text{AgNO}_3/\text{HNO}_3$ nachgewiesen). Zu seiner Identifizierung wurden ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren angefertigt und eine C,H,N-Analyse durchgeführt. Ausbeute an gelbem Niederschlag (Tetramethyliodformamidiniumiodid 11I): 2.10 g (89%).

$^1\text{H-NMR}((\text{CD}_3)_2\text{C=O}): \underline{11\text{I}}: \delta = 7.24 \text{ (s; CH, 1 H)}, 3.45 \text{ (s; NMe, 12 H)}.$ - $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}((\text{CD}_3)_2\text{C=O}): \underline{11\text{I}}: \delta = 156.7 \text{ (s;CH)}, 39.4 \text{ (s; NCH}_3\text{)}, 31.8 \text{ (s; NMe)}.$

$\text{C}_5\text{H}_{13}\text{IN}_2 \text{ (228.1)}$

Ber.	C	26.33	H	5.74	N	12.28
------	---	-------	---	------	---	-------

Gef.	C	26.61	H	5.86	N	12.29
------	---	-------	---	------	---	-------

Nach Abziehen des LM vom EtOH/Et₂O-Filtrat blieb ein fast farbloses Öl zurück.

$^{31}\text{P-NMR}(\text{CD}_3\text{CN}): \delta = 9.3 \text{ (dquin, } ^1\text{J}_{\text{PH}} = 698.5, ^3\text{J}_{\text{PH}} = 9.0 \text{ Hz; OPH(OEt)}_2, 16\%), 6.2 \text{ (dt, } ^1\text{J}_{\text{PH}} = 679.6, ^3\text{J}_{\text{PH}} = 8.9 \text{ Hz; OPH(OEt)LI), 39\%), 4.29 (d, } ^1\text{J}_{\text{PH}} = 669.1 \text{ Hz; OPH(L}_2\text{I}_2\text{), 4\%), -0.41 (m; OP(OEt)}_3\text{), 22\%), -0.79 (m; 19\%).}$

Das Öl wurde nicht weiter aufgetrennt.

$\text{L} = (\text{NMe}_2)_2\text{C}$

Versuch 71: Umsetzung von 25C1 mit Iod

1.00 g (3.75 mmol) 25C1 wurden in 40 ml EtOH gelöst und mit 0.95 g (3.74 mmol) Iod versetzt und bei RT gerührt. Dabei entstanden brauner zäher Niederschlag neben gelbem Niederschlag in gelber Lösung.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}(\text{EtOH}): \delta = 90.2 \text{ (} \underline{68b}, 22\%), 8.3 \text{ (OPH(OEt)}_2, 45\%), -20.8 \text{ (} \underline{25C1}, 33\%).$

Nach Erhitzen des Reaktionsgemisches ging der Niederschlag fast vollständig in Lösung.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR(EtOH, 40 min, 60-70°C): $\delta = 90.3$ (68b, 25%), 8.2 (OPH(OEt)₂, 27%), -1.2 (17%), -21.0 (25Cl, 31%). - $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR(EtOH, 2 h, 80-90°C): $\delta = 8.4$ (OPH(OEt)₂, 62%), -1.1 (22%), -20.8 (25Cl, 16%).

Der nach Abziehen des LM verbliebene gelbe Rückstand wurde mit Aceton gewaschen, wobei weißer, in CDCl_3 löslicher, leicht in Nadeln kristallisierender Rückstand (65I) blieb, der kein ^{31}P -NMR-Signal zeigte.

^1H -NMR(CDCl_3): 65I: $\delta = 8.45$ (s; 1 H, CH), 3.31 (s; 12 H, NMe_2).

Versuch 72: Umsetzung von 25Cl mit Iod (1:1)

1.00 g (3.8 mmol) 25Cl und 0.95 g (3.8 mmol) Iod wurden in 40 ml EtOH gelöst. Am Kolbenboden bildete sich ein schwarzer Belag und hellgelber Niederschlag trat auf. Nach 12 h Rühren bei RT war der schwarze Belag verschwunden und viel hellgelber Niederschlag ausgefallen. Der Niederschlag wurde abgefrittet und getrocknet. Ausbeute 0.94 g (47%) 68b.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR(MeCN) vom Niederschlag: $\delta = 89.3$ (68b, 81%), 70.8 (11%), -22.4 (25Cl, 8%).

^1H -NMR(CD_3CN): 68b: $\delta = 4.34$ (q, $^2J_{\text{HH}} = 8.6$, $^3J_{\text{HH}} = 7.1$ Hz; OCH), 4.24 (q, $^2J_{\text{HH}} = 8.6$, $^3J_{\text{HH}} = 7.1$ Hz; OCH), 3.32 (d, $^4J_{\text{PH}} = 1.5$ Hz; 24 H, NMe_2), 1.38 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7.0$ Hz; 3 H, CH_3). - 25Cl: $\delta = 3.10$ (d, $^4J_{\text{PH}} = 1.0$ Hz; NMe_2). -

EtI (versuchsweise Zuordnung): $\delta = 3.53$ (q, $^3J_{HH} = 7.0$ Hz; CH_2), 1.10 (t, $^3J_{HH} = 7.0$ Hz; CH_3). weiteres Signal: $\delta = 3.32$ (s).

$C_{12}H_{29}I_2N_4PO$ (530.2)

Ber.	C	27.19	H	5.51	N	10.57
Gef.	C	27.65	H	6.07	N	10.67

$^{31}P\{^1H\}$ -NMR(EtOH) vom Filtrat: $\delta = 7.6$ ($OPH(OEt)_2$, 40%), -1.7 ($OP(OEt)_3$, 39%), -4.8 ($OP(OEt)L_2I_2$, 21%).

$L = (NMe_2)_2C$

Aus dem Filtrat fielen Kristalle in Form farbloser, gut ausgebildeter Rhomboeder aus.

$^{31}P\{^1H\}$ -NMR(CD_3CN): $\delta = -5.5$ (vermutlich 41I). -

^1H -NMR(CD_3CN): $\delta = 3.34$ (NMe_2).

Versuch 73: 1:1-Umsetzung von 25C1 mit Iod in Methanol

Nach Zugabe von 1.5 ml MeOH zu 0.0965 g (0.362 mmol) 25C1 und 0.0980 g (0.362 mmol) Iod lösten sich die Festkörper unter Bildung einer mittelgelben Lösung auf.

$^{31}P\{^1H\}$ -NMR(MeOH, 10 min, RT): $\delta = 95.4$ (68a, 15%), 8.2 ($OPH(OMe)_2$, 26%), -4.1 ($OP(OMe)L_2I_2$, 51%), -21.3 (25C1, 8%).

- ^{31}P -NMR(MeOH, 1 mon, RT): $\delta = 8.5$ (dm, $^1J_{PH} = 678.5$ Hz, weitere Kopplungen konnten nicht entnommen werden; $HP(O)(OMe)_2$, 21%), 4.1 (d, $^1J_{PH} = 667.7$ Hz; $HP(O)L_2I_2$, 25%), -4.0 (s;

25%), -16.1 (m, Kopplungen konnten nicht entnommen werden; 29%).



Versuch 74: 1:1-Umsetzung von 25Cl mit Iod in d_4 -Methanol

Zu 0.0835 g (0.313 mmol) 25Cl und 0.0810 g (0.319 mmol) Iod wurden 0.4 ml CD_3OD gegeben. Aus der zuerst braunen Lösung fiel nach 3 min hellbrauner Niederschlag aus. Die überstehende Lösung war gelb.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR(CD_3OD , 5 min, RT): $\delta = 96.01$ (d_3 -68a, 53%), -21.3 (25Cl, 47%). - $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR(CD_3OD , 4 d, RT): $\delta = 95.8$ (d_3 -68a, 10%), 8.6 (t, $^1J_{\text{PD}} = 105.5$ Hz; OPD(OCD_3)₂, 23%), -3.6 (OP(OCD_3)₂ I_2 , 35%), -16.6 (9%), -20.7 (25Cl, 23%). - $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR(CD_3OD , 6 d, RT): $\delta = 9.8$ (t, $^1J_{\text{PD}} = 103.2$ Hz; OPD(OCD_3)₂, 31%), -2.2 (OP(OCD_3)₂ I_2 , 39%), -15.2 (17%), -19.3 (25Cl, 13%). - $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR(CD_3OD , 1 d, 55°C): $\delta = 41.3$ (t, $^1J_{\text{PD}} = 85.8$ Hz; 4%), 7.8 (t, $^1J_{\text{PD}} = 101.9$, 36%), 3.7 (t, $^1J_{\text{PD}} = 101.3$ Hz, 17%), -3.7 (OP(OCD_3)₂ I_2 , 25%), -4.8 (15%), -16.6 (3%).



Versuch 75: 1:2-Umsetzung von 25Cl mit Iod in Ethanol (1:2)

0.49 g (1.84 mmol) 25Cl und 0.93 g (3.66 mmol) Iod wurden mit 8 ml EtOH versetzt. In der dabei entstandenen schwarzbraunen Lösung war noch schwarzbrauner Niederschlag aus ungelöstem Iod vorhanden.

^{31}P -NMR (EtOH):

$\delta^{31}\text{P}$	5 min	relative Intensität nach		
		11 d/RT	35 d/RT	41 d/RT
49.5 (s)	-	79	-	-
1.2 (s)	100	100	100	100
-0.4 (s)	37	50	92	98
-1.2 (s)	97	86	128	136
-4.0 (s)	59	-	-	-
-4.9 (s)	68	53	43	47
-13.7 (s)	43	37	-	-

Versuch 76: Umsetzung von 26Cl mit Iod in Ethanol

Eine Lösung von 0.1752 g (0.690 mmol) Iod in 1.5 ml Ethanol wurde zu 0.1805 g (0.687 mmol) 26Cl gegeben. Die braune Lösung entfärbte sich dabei unter Erwärmung. Gelber Niederschlag fiel aus.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR(EtOH, 5 min, RT): $\delta = 71.6$ (69b, 51%), 9.2 (OPH(OEt)₂, 39%), -0.4 (OP(OEt)₃, 10%). - $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR(EtOH, 5.5 h, RT): $\delta = 9.2$ (OPH(OEt)₂, 67%), -0.4 (OP(OEt)₃, 33%). - ^{31}P -NMR (EtOH, 31.5 h, RT): $\delta = 9.2$ (dquin, $^1\text{J}_{\text{PH}} = 698.4$, $^3\text{J}_{\text{PH}} = 9.2$ Hz; OPH(OEt)₂, 56%), -0.4 (m, $^3\text{J}_{\text{PH}} = 8.1$ Hz; OP(OEt)₃, 44%).

Nach Zugabe eines käuflichen Phosphorigsäurediethylesters war im ^{31}P -NMR-Spektrum nur das Signal bei $\delta = 9.2$ auszumachen. Es muß also Phosphorigsäurediethylester sein.

Versuch 77: 1:1-Umsetzung von 26Cl und Iod in Ethanol

Zu 0.2661 g (1.013 mmol) 26Cl und 0.2661 g (1.048 mmol) Iod wurden 2 ml EtOH gegeben. Die zuerst braune Lösung entfärbte sich innerhalb 14 h bei RT nach blaßgelb; gleichzeitig fiel blaßgelber Niederschlag aus.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR(EtOH): $\delta = 7.9$ ($\text{OPH}(\text{OEt})_2$, 86%), -1.8 ($\text{OP}(\text{OEt})_3$, 28%).

Der Niederschlag wurde abgefrittet und im ÖV getrocknet. Der Iodnachweis mit $\text{HNO}_3/\text{AgNO}_3$ war positiv.

NMR-Daten vom Niederschlag 66I:

^1H -NMR(D_2O): $\delta = 7.86$ (s; CH, 1 H), 4.26 (s; CH_2 , 4 H), 3.22 (s; NMe, 6 H). - $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR(CDCl_3): $\delta = 155.3$ (CH), 48.6 (CH_2 -), 32.6 (NMe).

Nach Abziehen des LM vom Filtrat blieb ein blaßgelbes Öl zurück, das aus mehreren Verbindungen bestand, die z. T. durch Vergleichsdaten [95] zugeordnet werden konnten.

^{31}P -NMR(CDCl_3): $\delta = 9.7$ (dquin, $^1\text{J}_{\text{PH}} = 694.5$, $^3\text{J}_{\text{PH}} = 9.2$ Hz; $\text{OPH}(\text{OEt})_2$, 6%), 7.4 (dt, $^1\text{J}_{\text{PH}} = 679.3$, $^3\text{J}_{\text{PH}} = 9.2$ Hz; $\text{OPH}(\text{OEt})\text{L}_2\text{I}_2$, 19%), 5.9 (d, $^1\text{J}_{\text{PH}} = 675.8$ Hz; OPHL_2I_2 , 27%), 1.1 (m, Kopplung nicht entnehmbar; 10%), 0.3 (m, $^3\text{J}_{\text{PH}} = 8.0$ Hz; $\text{OP}(\text{OEt})_3$, 30%), -9.2 (m, Kopplung nicht entnehmbar; 8%).

L = $(\text{CH}_2\text{NMe})_2$

Versuch 78: Umsetzung von 22Cl mit Iod in Ethanol

Zu 0.0893 g (0.268 mmol) 22Cl und 0.072 g (2.834 mmol) Iod wurden 0.4 ml EtOH gegeben. Die zuerst schwarzbraune Lösung hellte langsam nach orange auf. Das sofort aufgenommene ^{31}P -NMR-Spektrum neben 22Cl ein Signal bei -0.9 (Phosphorsäuretriethyl-ester) im Verhältnis 2:1. Das Verhältnis der beiden Signale blieb auch nach 3.5 d bei 50°C und anschließendem Stehenlassen bei RT für 1.5 mon gleich.

Versuch 79: 1:1:1-Umsetzung von 26Cl mit Iod und Ethanol

0.3063 g (1.166 mmol) 26Cl und 0.3009 g (1.186 mmol) Iod wurden in 2 ml CHCl_3 gelöst. Die dunkelbraune (nicht violette!) Lösung wurde mit 0.07 ml (1.1 mmol) Ethanol versetzt. Dabei hellte sich die Lösung etwas auf.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR(CHCl_3 , 90 min, RT): $\delta = 70.3$ (69b, 75%), -9.7 (7%), -11.0 (8%), -18.6 (11%). - ^{31}P -NMR(CHCl_3 , 3 d, RT): $\delta = 7.7$ (dquin, $^1J_{\text{PH}} = 696.9$, $^3J_{\text{PH}} = 9.4$ Hz; OPH(OEt) $_2$, 7%), 0.6 (s; 6%), -0.5 (quin, OP(OEt) $_2\text{LI}$, 7.7 Hz; 8%), -1.6 (sept, $^3J_{\text{PH}} = 7.7$ Hz; OP(OEt) $_3$, 26%), -9.4 (t, $^3J_{\text{PH}} = 8.0$ Hz; 13%), -10.4 (s; 6%), -18.3 (s; 5%), -130.5 (m, 28%).

$\text{L} = (\text{CH}_2\text{NMe})_2\text{C}$

Versuch 80: 1:1:2-Umsetzung von 26Cl mit Iod und Ethanol

0.2581 g (0.982 mmol) 26Cl und 0.2599 g (1.02 mmol) Iod wurden in 2 ml CHCl_3 gelöst. Die dunkelbraune Lösung wurde mit 0.12 ml (2.0 mmol) Ethanol versetzt, wobei sie sich etwas aufhellte.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR(CHCl_3 , 10 min, RT): $\delta = 70.6$ (69b). - $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR(CHCl_3 , 80 min, RT): $\delta = 70.0$ (69b, 56%), 0.3 (21%), -2.1 (9%), -18.5 (14%). - ^{31}P -NMR(CHCl_3 , 3 d, RT): $\delta = 7.6$ (dquin, $^1\text{J}_{\text{PH}} = 696.0$, $^3\text{J}_{\text{PH}} = 9.2$ Hz; $\text{OPH}(\text{OEt})_2$, 28%), 6.0 (dt, $^1\text{J}_{\text{PH}} = 690.2$, $^3\text{J}_{\text{PH}} = 9.3$ Hz; $\text{OPH}(\text{OEt})\text{LI}$, 8%), 0.5 (s; 7%), -0.7 (quin, $^3\text{J}_{\text{PH}} = 7.7$ Hz; $\text{OP}(\text{OEt})_2\text{LI}$, 6%), -1.6 (sept, $^3\text{J}_{\text{PH}} = 7.8$ Hz; $\text{OP}(\text{OEt})_3$, 20%), -9.5 (t, $^3\text{J}_{\text{PH}} = 8.6$ Hz; 7%), -10.5 (s; 4%), -18.3 (s; 3%). -126.0 (m, Kopplungen konnten nicht ermittelt werden; 17%).

$\text{L} = (\text{CH}_2\text{NMe})_2\text{C}$

Versuch 81: 1:1:1-Umsetzung von 26Cl mit Brom und Methanol in Chloroform

Zu 0.3645 g (1.387 mmol) 26Cl und 0.06 ml (0.05 g = 1.39 mmol) MeOH wurden 1.82 ml 0.76 M Brom/ CHCl_3 -Lösung langsam aus einer Spritze zugetropft. Die Lösung wurde dabei hellgelb und kochte. Etwas Niederschlag fiel aus.

³¹P-NMR-Daten (CHCl₃):

Verbindung	$\delta^{31}\text{P}$	$^1\text{J}_{\text{PH}}$	$^3\text{J}_{\text{PH}}$	rel. Int. nach	
				20 min	1 d/RT
<u>69a</u>	71.6 (s)	-	-	109	-
O=PH(OMe) ₂	11.2 (dsep)	698.5	12.0	297	750
O=PH(OMe)LBr	7.6 (dq, br)	679.5	11.9	375	-
O=PHL ₂ Br ₂	4.9 (dm)*	680.0	-	-	100
-	-7.5 (s)	-	-	100	-
-	-10.2 (s)	-	-	100	100
-	-18.0 (s)	-	-	286	-

L = (CH₂NMe)₂C

*Multipllett-Kopplung konnte nicht ermittelt werden.

Versuch 82: Umsetzung von 25Cl mit Iod in Wasser

Eine Probe von 25Cl wurde in 0.5 ml Wasser gelöst und mit Iod versetzt. Iod entfärbte sich sofort und die Lösung erwärmte sich dabei.

³¹P-NMR(H₂O): δ = 7.5 (d, $^1\text{J}_{\text{PH}}$ = 678.0 Hz; OPH(OH)₂, 46%), -1.7 (s; H₃PO₄, 54%).

Versuch 83: Umsetzung von 26Cl mit Natriumdiethylphosphit (1:1,
später 1:2)

Zu 0.113 g (0.43 mmol) 26Cl in 2 ml MeCN wurden 0.49 ml (0.43 mmol) 0.87 M $\text{NaPO}(\text{OEt})_2/\text{THF}$ -Lösung (1 Äquivalent) getropft. In der Reaktionslösung befand sich Bodenkörper (26Cl). Nach Vermessen des ^{31}P -NMR-Spektrums wurde ein weiteres Äquivalent $\text{NaPO}(\text{OEt})_2$ -Lösung zugegeben, wobei sich der Bodenkörper zum großen Teil löste.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (Reaktionslösung):

Verbindung	$\delta^{31}\text{P}$	1:1	1:2
		Intensität (%)	
<u>70a</u>	$\text{A}_2\text{B}^{\text{a}}$	-	28
<u>72a</u>	AB^{b}	20	24
	33.1	6	6
<u>88a</u>	21.1	22	29
$\text{HPO}(\text{OEt})_2$	7.7	7	7
	2.1	6	4
<u>26Cl</u>	-92.5	39	2

a) $\delta_{\text{A}} = 68.2$ ($\text{OP}(\text{OEt})_2$), $\delta_{\text{B}} = -185.4$ ($=\text{P}-$), $^1J_{\text{AB}} = 409.0$ Hz.

b) $\delta_{\text{A}} = 54.3$ ($\text{OP}(\text{OEt})_2$), $\delta_{\text{B}} = -119.4$ ($=\text{P}-$), $^1J_{\text{AB}} = 388.9$ Hz.

Versuch 84: 1:1-Umsetzung von 26Cl mit Natriumdiethylphosphit in THF

0.120 g (0.45 mmol) 26Cl wurden in 2 ml THF suspendiert und mit 0.52 ml (0.45 mmol) $\text{NaPO}(\text{OEt})_2$ /THF-Lösung versetzt.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (THF): A_2B , $\delta_{\text{A}} = 68.2$ ($\text{P}(\text{O})(\text{OEt})_2$), $\delta_{\text{B}} = -185.4$ ($=\text{P}-$), $J_{\text{AB}} = 408.5$ Hz (70a, 54%); $\delta = 20.1$ (88a, 24%), 16.1 (22%).

Versuch 85: 1:2-Umsetzung von 26Cl mit Natriumdiethylphosphit

Zu 0.479 g (1.82 mmol) 26Cl wurden unter Rühren 4.19 ml (3.64 mmol) 0.87 M $\text{NaPO}(\text{OEt})_2$ -Lösung in THF gegeben. Nach 1 d Rühren bei RT wurde ein ^{31}P -NMR-Spektrum aufgenommen.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (Reaktionslösung): A_2B , $\delta_{\text{A}} = 68.2$ ($\text{P}(\text{O})(\text{OEt})_2$), $\delta_{\text{B}} = -185.4$ ($=\text{P}-$), $J_{\text{AB}} = 408.5$ Hz (70a, 77%); $\delta = 21.5$ (88a, 19%), -104.8 ($(\text{EtO})_2\text{P}(\text{O})-\text{P}(\text{O})(\text{OEt})_2$, [150]: $\delta = -105.8$; -134.4 (4%).

Nach Entfernen der LM im ÖV wurde der rotbraune sehr zähe Rückstand in Ether aufgenommen. Das ausgefallene NaCl wurde abgefrittet und abzentrifugiert.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (Reaktionslösung): A_2B -Spinsystem von 70a (71%); weitere Signale: $\delta = 20.1$ (88a, 18%), 16.1 (4%), 1.2 (2%), -92.3 (26Cl, 2%), -131.5 (3%). Beim Stehenlassen in Ether fiel nach ein bis zwei Tagen wiederholt feiner brauner Niederschlag aus, der abgefrittet wurde. Die Substanz mit $\delta^{31}\text{P} = -130.5$ wurde dabei entfernt.

Versuch 86: 1:4-Umsetzung von 26Cl mit Natriumdiethylphosphit

Zu 0.062 g (0.24 mmol) 26Cl in 1.0 ml MeCN wurden 1.1 ml (0.96 mmol) 0.87 M NaPO(OEt)₂/THF-Lösung gegeben.

³¹P{¹H}-NMR (Reaktionslösung): A₂B, δ_A = 68.2 (PO(OEt)₂), δ_B = -185.4 (=P-), J_{AB} = 404.1 Hz (70a, 43%), 151.6 (NaPO(OEt)₂, 20%), 20.4 (88a, 17%), 5.7 (HPO(OEt)₂, 20%).

Versuch 87: Umsetzung von 26Cl mit Natriumdiphenylphosphinit
(1:1, 1:2 und 1:3)

0.137 g (0.52 mmol) 26Cl in 2 ml MeCN wurde dreimal mit je 0.78 ml (0.52 mmol) 0.67 M NaP(O)Ph₂-Lösung in THF versetzt. Nach jeder Zugabe eines Äquivalents wurde die Reaktionslösung ³¹P-NMR-spektroskopisch untersucht. 26Cl blieb zum Teil ungelöst.

Verbindung	δ ³¹ P	1:1 Intensität (%)	1:2 jeweils nach 1 d/RT	1:3
<u>70b</u>	A ₂ B ^a	-	21	77
<u>72b</u>	AB ^b	46	53	-
<u>88b</u>	22.8	22	23	23
<u>26Cl</u>	-92.3	32	3	-

a) δ_A = 56.4 (OPPh₂), δ_B = -118.3 (=P-), ¹J_{AB} = 400.0 Hz.

b) δ_A = 42.3 (OPPh₂), δ_B = -88.3 (=P-), ¹J_{AB} = 386.0 Hz.

Im ^1H -gekoppelten ^{31}P -NMR-Spektrum verbreiterten sich nur die Signale vom A-Teil des AB-Systems und von 88b.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (Reaktionslösung der 1:3-Umsetzung): Bis(1,3-dimethylaminoimidazolidinyliden-(2)): $\delta = 132.3$ (C=C), 52.5 (-CH₂), 39.5 (NMe); [13] (NEt statt NMe, in CD₃CN): $\delta = 127$ (=C), 57 (CH₂). - Ph₂P(O)H: $\delta = 130.7 - 127.1$ (Aromaten-C).

Zur Reaktionslösung (nach 1:3-Umsetzung) wurde portionsweise Schwefel zugegeben, bis sich dieser nicht mehr löste. Die Reaktionslösung erhitze sich dabei bis zum Sieden.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (Reaktionslösung, 10 min): AB, $\delta_A = 60.9$, $\delta_B = 23.5$, $J_{AB} = 27.1$ Hz (63%), 59.7 (6%), 55.2 (O=P(S)Ph₂⁻, 17%), 21.7 (7%), 17.8 (HP(O)Ph₂, 7%). - $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (Reaktionslösung, 1 d): $\delta = 61.3$ (9%), 55.2 (O=P(S)Ph₂⁻, 62%), 24.0 (7%), 23.2 (7%), 18.0 (HP(O)Ph₂, 14%).

Versuch 88: Umsetzung von 26BPh₄ mit Natriumdiphenylphosphinit in THF (1:1)

Zur Suspension von 0.460 g (0.84 mmol) 26BPh₄ in 2 ml THF wurden 1.26 ml (0.84 mmol) 0.67 M NaP(O)Ph₂/THF gegeben. 26BPh₄ lag zum größten Teil als Festkörper vor. Nach 1 d bei RT wurde ein ^{31}P -NMR-Spektrum aufgenommen.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (THF): A₂B, $\delta_A = 56.4$ (OPPh₂), $\delta_B = -118.3$ (=P-), $^1J_{AB} = 400.3$ Hz (70b, 68%); 25.6 (88b, 29%), -92.3 (26BPh₄, 3%). Im ^1H -gekoppelten ^{31}P -NMR-Spektrum verbreiterten sich bis auf -92.3 alle Signale.

Nach weiteren 4 d wurde MeCN zugegeben, bis sich der Niederschlag größtenteils löste.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (THF/MeCN): AB, $\delta_A = 34.0$ (OPPh₂), $\delta_B = -24.6$ (PPh₂), $^1J_{AB} = 223.1$ Hz (Ph₂PP(O)Ph₂, 19%), [22]: 33.2, -24.2, $J_{AB} = 219.0$ Hz; $\delta = 18.5$ (HP(O)Ph₂, 13%), -92.3 (2BPh₄, 68%). Die starke Intensitätszunahme des Signals von 26BPh₄ ist löslichkeitsbedingt.

Versuch 89: Umsetzung von 25Cl mit Natriumdiethylphosphit (1:1, später 1:2)

1.67 g (6.26 mmol) 25Cl in 15 ml MeCN wurden mit 8.0 ml (6.3 mmol) 0.78 M Natriumdiethylphosphit-Lösung in THF versetzt. Dabei wurde die zuvor gelbe Lösung schwarz, hellte aber innerhalb 15 min wieder nach gelb auf. Da im ^{31}P -NMR-Spektrum nur die Signale der Ausgangsverbindungen zu finden waren, wurde die Reaktionslösung 6 h am Rückfluß gekocht. Danach wurden weitere 8.0 ml (6.3 mmol) 0.78 M Natriumdiethylphosphit-Lösung in THF zur Reaktionslösung gegeben und weiter am Rückfluß gekocht. Der Reaktionsablauf wurde ^{31}P -NMR-spektroskopisch verfolgt.

Verbindung	$\delta^{31}\text{P}$	1:1	1:2	
		Intensität (%) nach		
		6 h/Rückfluß	40 min/Rückfluß	13 d/RT
		-	21	3
<u>71a</u>	AB ^a	21	14	11
<u>86</u>	AB ^b		-	23
	23.0	13	13	8
<u>87a</u>	19.7	17	13	12
	5.0	-	7	12
	1.3	-	12	10
	-6.1	22	14	19
<u>25Cl</u>	-22.7	27	6	2

a) $\delta_A = 51.8$ (OP(OEt)₂), $\delta_B = -70.4$ (=P-), $^1J_{AB} = 393.8$ Hz.

b) $\delta_A = 28.9$ (OP(OEt)₂), $\delta_B = 10.3$ (=P-), $^2J_{AB} = 61.0$ Hz.

Versuch 90: Umsetzung von 25Cl mit Natriumdiethylphosphit (1:2, später 1:4)

0.2634 g (0.987 mmol) 25Cl wurden in 2 ml MeCN zum größten Teil gelöst und mit 2.27 ml (1.97 mmol) 0.87 M Natriumdiethylphosphit/THF-Lösung versetzt. Das sofort aufgenommene ^{31}P -NMR-Spektrum zeigte nur die Signale der Ausgangsverbindungen. Die Reaktionslösung wurde in Abständen von mehreren Tagen ^{31}P -NMR-spektroskopisch untersucht und insgesamt 27 d bei RT stehen gelassen. Während dieser Zeit löste sich der ursprüngliche Bodenkörper von 25Cl und es bildete sich wenig sehr feiner weißer

Niederschlag (NaCl). Danach wurden weitere 2.27 ml (1.97 mmol) Natriumdiethylphosphit/THF-Lösung zugegeben und nochmals ^{31}P -NMR-spektroskopisch untersucht.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (Reaktionslösung):

Verbindung	$\delta^{31}\text{P}$	1:2			1:4	
		Intensität (%) nach				
		3 d	18 d	72 d	1 d	5 d
$\text{NaPO}(\text{OEt})_2$	151.6	20	-	-	30	28
<u>70a</u>	$\text{A}_2\text{B}^{\text{a}}$	-	14	7	-	-
<u>71a</u>	AB^{b}	18	10	7	10	8
<u>86</u>	AB^{c}	-	34	47	48	45
	23.4	23	4	-	-	-
<u>87a</u>	20.0	15	12	13	8	12
	12.2	-	-	4	-	-
$\text{HPO}(\text{OEt})_2$	5.1	-	2	6	-	-
	1.3	-	5	5	-	-
	-5.4	14	15	10	4	7
<u>25C1</u>	-21.4	10	1	-	-	-

a) $\delta_{\text{A}} = 67.8$ ($\text{OP}(\text{OEt})_2$), $\delta_{\text{B}} = -185.5$ ($=\text{P}-$), $^1\text{J}_{\text{AB}} = 403.0$ Hz.

b) $\delta_{\text{A}} = 51.6$ ($\text{OP}(\text{OEt})_2$), $\delta_{\text{B}} = -69.6$ ($=\text{P}-$), $^1\text{J}_{\text{AB}} = 395.4$ Hz.

c) $\delta_{\text{A}} = 31.9$ ($\text{OP}(\text{OEt})_2$), $\delta_{\text{B}} = 12.9$ ($=\text{P}-$), $^2\text{J}_{\text{AB}} = 65.9$ Hz.

Nach weiteren 7 d bei RT wurde der Röhrcheninhalt solange mit Schwefel versetzt, bis dieser sich nicht mehr löste. Die Reaktionslösung wurde dabei heiß und rötlich, später wieder gelb.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (Reaktionslösung): AB-System: $\delta_A = 26.6$, $\delta_B =$

8.2, $J_{AB} = 30.4$ Hz (42%); $\delta = 58.1$ ($\text{OP}(\text{S})(\text{OEt})_2^-$, 31%);

Lit. [14]: $\delta = 58.5$; 20.0 (3%), 6.0 ($\text{HPO}(\text{OEt})_2$, 16%), 1.3 (8%).

Die Reaktionslösung wurde von den LM befreit, der erhaltene zähe gelbe Rückstand mit CDCl_3 gerührt. Der dabei angefallene helle

Niederschlag wurde abgetrennt. Vom verbliebenen Filtrat wurde ein

^{31}P -NMR-Spektrum aufgenommen: AB, $\delta_A = 28.1$, $\delta_B = 9.2$, J_{AB}

$= 35.3$ Hz (50%); $\delta = 59.3$ ($\text{O}=\text{P}(\text{S})(\text{OEt})_2^-$, 38%); [27]: $\delta =$

58.5; 2.8 (12%).

Versuch 91: 1:3-Umsetzung von 25Cl mit Natriumdiethylphosphit

Zu 0.2264 g (0.849 mmol) 25Cl, gelöst in 2 ml MeCN, wurden 2.93 ml (2.55 mmol) 0.87 M Natriumdiethylphosphitlösung in THF zugegeben.

Die zuvor gelbe Lösung dunkelte leicht nach. Im sofort gemessenen

^{31}P -NMR waren nur die Signale der Ausgangsverbindungen zu sehen.

Die Reaktionslösung wurde bei RT stengelassen und der Fortgang der Reaktion ^{31}P -NMR-spektroskopisch verfolgt.

Verbindung	$\delta^{31}\text{P}$	Intensität (%) nach			
		3 d	10 d	24 d	3 mon
$\text{NaPO}(\text{OEt})_2$	151.6	41	27	17	9
<u>70</u>	-	-	-	-	*
<u>71a</u>	AB^{a}	7	5	-	-
<u>86</u>	AB^{b}	-	26	46	61
	23.2	19	3	-	-
<u>87a</u>	19.9	12	9	8	7
$\text{HPO}(\text{OEt})_2$	7.3	10	18	19	20
	-5.3	11	12	10	3

a) $\delta_{\text{A}} = 52.0$ ($\text{OP}(\text{OEt})_2$), $\delta_{\text{B}} = -69.4$ ($=\text{P}-$), $^1\text{J}_{\text{AB}} = 392.2$ Hz

b) $\delta_{\text{A}} = 32.7$ ($\text{OP}(\text{OEt})_2$), $\delta_{\text{B}} = 13.4$ ($=\text{P}-$), $^2\text{J}_{\text{AB}} = 69.9$ Hz

* Signale des A-Teils sind nur andeutungsweise zu sehen (<1%)

Versuch 92: 1:1-Umsetzung von 25Cl mit Natriumdiphenylphosphinit

Zu 0.3024 g (1.134 mmol) 25Cl in 1.0 ml MeCN wurden 1.69 ml (1.13 mmol) 0.67 M $\text{NaP}(\text{O})\text{PH}_2$ /THF-Lösung gegeben. Ein Teil von 25Cl blieb als Bodenkörper.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (Reaktionslösung):

Verbindung	$\delta^{31}\text{P}$	Intensität (%) nach	
		30 min	3 d
<u>71b</u>	AB^{a}	43	48
<u>187</u>	27.2	30	36
<u>25C1</u>	-22.7	27	16

a) $\delta_{\text{A}} = 39.3$ (OPPh_2), $\delta_{\text{B}} = -32.8$ ($=\text{P}-$), $^1J_{\text{AB}} = 375.7$ Hz.

Im ^1H -gekoppelten ^{31}P -NMR-Spektrum verbreitern sich die Signale des A-Teils aus dem AB-System und von 87b.

Versuch 93: 1:2-Umsetzung von 25BF₄ mit Natriumdiphenylphosphinit

0.180 g (0.57 mmol) 25BF₄ in 1.0 ml MeCN wurden mit 1.69 ml (1.13 mmol) 0.67 M $\text{NaP}(\text{O})\text{Ph}_2/\text{THF}$ -Lösung versetzt. Etwas 25BF₄ lag als Bodenkörper vor. Nach 2 d bei RT wurde ein ^{31}P -NMR-Spektrum aufgenommen.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (Reaktionslösung): A_2B , $\delta_{\text{A}} = 55.5$ (OPPh_2), $\delta_{\text{B}} = -117.2$ ($=\text{P}-$), $^1J_{\text{AB}} = 396.4$ Hz (70b, 22%); $\delta = 91.6$ ($\text{NaP}(\text{O})\text{Ph}_2$, 37%), 29.1 (87b, 19%), -21.8 (25BF₄, 13%), -71.5 (9%).

Versuch 94: Umsetzung von 19Cl mit Natriumdiethylphosphit

0.3759 g (1.090 mmol) 19Cl in 1.0 ml MeCN wurden mit 1.25 ml (1.09 mmol) 0.87 M Natriumdiethylphosphit-Lösung in THF versetzt, wobei etwas 6Cl ausfiel. Die Reaktionslösung wurde $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-spektroskopisch untersucht.

Verbindung	$\delta^{31}\text{P}$	Intensität (%) nach			
		1 h	1 d	6 d	23 d
$\text{NaPO}(\text{OEt})_2$	-	2	-	-	1
	63.7	12	10	8	3
	27.7	-	5	4	5
<u>93</u>	23.6	52	55	54	56
	12.4	6	5	2	-
$\text{HPO}(\text{OEt})_2$	6.9	8	5	3	2
E- <u>94b</u>	-30.4	13	12	17	21
Z- <u>94a</u>	-33.9	7	8	10	12

^{31}P -NMR (Reaktionslösung, 23 d RT): δ = 151.9 (Feinaufspaltung, $\text{NaP}(\text{O})\text{OEt}_2$), 64.0 (m, nicht ausgewertet), 27.8 (m, nicht ausgewertet), 23.8 (d, $^3\text{J}_{\text{PH}}$ = 19.2 Hz; 93), (dquin, $\text{HP}(\text{O})(\text{OEt})_2$), -30.1 (d, $^1\text{J}_{\text{PH}}$ = 161.1 Hz; 94b (E-Form), [65] (Me statt cHex)*: δ = -30.16 ($^1\text{J}_{\text{PH}}$ = 161.15 Hz), -33.6 (dd, $^1\text{J}_{\text{PH}}$ = 151.2, $^3\text{J}_{\text{PH}}$ = 9.3 Hz; 94a (Z-Form), [65] (Me statt cHex)*: δ = 10.11 ($^1\text{J}_{\text{PH}}$ = 144.20 Hz).

* von den Autoren wurde keine Zuordnung getroffen.

Versuch 95: Umsetzung von 18Cl mit Natriumdiethylphosphit zu 75

1.89 g (10.46 mmol) 18Cl in 20 ml MeCN wurden mit 13.4 ml (10.5 mmol) 0.78 M Natriumdiethylphosphit-Lösung in THF versetzt, wobei sich die Reaktionslösung leicht erwärmte. Im nach 2.5 h gemessenen ^{31}P -NMR-Spektrum war das AB-System 75 als einziges Produkt auszumachen.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (MeCN/THF): AB, $\delta_{\text{A}} = 30.0$ (P=C), $\delta_{\text{B}} = 24.8$ (P(O)), $^2\text{J}_{\text{AB}} = 34.6$ Hz.

Nach Abziehen des LM wurde der braune ölige Rückstand mit 60 ml Ether 3 d bei RT gerührt und danach über eine G-4-Fritte abgefrittet. Das Filtrat wurde innerhalb 2 d auf ein Drittel eingengt; dabei kristallisierte 75 in farblosen Stäbchen aus, die abgefrittet, mit wenig Ether gewaschen und getrocknet wurden. Umkristallisationsversuche aus Pentan oder CHCl_3 ergaben nur ein gelbliches Öl.

Ausbeute: 2.26 g (76.6%). - Schmp. 53 - 54°C.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3): AB, $\delta_{\text{A}} = 31.9$ (P=C), $\delta_{\text{B}} = 26.9$ (P(O)), $^2\text{J}_{\text{AB}} = 30.1$ Hz (75). - ^1H -NMR (CDCl_3): $\delta = 8.86$ (d, $^2\text{J}_{\text{PH}} = 12.9$ Hz; 1H, =PCH), 4.12^* (zwei ABM_3X -Systeme, $^2\text{J}_{\text{HH}} = 4.4$, $^3\text{J}_{\text{HH}} = 7.0$, $^3\text{J}_{\text{PH}} = 7.6$ Hz; 4 H, OCH_2), 3.59 (d, verbreitert, $^2\text{J}_{\text{PH}} = 22.6$ Hz; 1 H, P(O)CH, vgl. [151], 2.97 (d, $^4\text{J}_{\text{PH}} = 3.5$ Hz; 6 H, =CNMe), 2.87 (dd, $^4\text{J}_{\text{PH}} = 6.7$, $^6\text{J}_{\text{PH}} = 0.6$ Hz; 6 H, =CNMe), 1.29 (t, $^3\text{J}_{\text{HH}} = 6.8$ Hz; 3 H, OCH_2CH_3), 1.27 (t, $^3\text{J}_{\text{HH}} = 7.0$ Hz; 3 H, OCH_2CH_3). - $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3): $\delta = 191.1$ (dd, $^1\text{J}_{\text{PC}} = 89.4$ Hz, $^3\text{J}_{\text{PC}} = 10.3$ Hz; C=P), 65.3 (dd, $^1\text{J}_{\text{C-P(V)}} = 150.6$ Hz, $^1\text{J}_{\text{=PC}} = 52.4$ Hz; =P-C-P, vgl. [151]),

62.3 (dd, $^2J_{PC} = 11.7$ Hz, $^4J_{PC} = 7.3$ Hz; OCH_2), 43.5 (d, $^3J_{PC} = 17.6$ Hz; $=CNMe$), 43.5 (s; $-CNMe$), 16.5 (d, $^3J_{PC} = 5.1$ Hz; CCH_3).

* gemittelter Wert

$C_{10}H_{24}N_2O_3P_2$ (282.3)

Ber.	C	42.54	H	8.57	N	9.92
Gef.	C	43.15	H	8.78	N	9.81

Versuch 96: Umsetzung von 22C1 mit Natriumdiethylphosphit zu 76

2.40 g (7.21 mmol) 22C1 in 10 ml MeCN wurden mit 9.21 ml (7.20 mmol) 0.78 M Natriumdiethylphosphit-Lösung in THF versetzt. Die zuvor leuchtend orange Suspension wurde dabei dunkelorangebraun und erwärmte sich leicht. Im ^{31}P -NMR-Spektrum war nur das AB-System von 76 zu sehen.

$^{31}P\{^1H\}$ -NMR (MeCN/THF): AB, $\delta_A = 125.9$ (P=C), $\delta_B = 28.2$ (P(O)(OEt)₂), $^2J_{AB} = 104.7$ Hz.

Nach Abziehen des LM wurde der Rückstand mit 15 ml Ether 1 d bei RT gerührt und über eine G-4-Fritte abgefrittet. Vom Filtrat wurde das LM abgezogen, wobei 76 als gelboranges Öl zurückblieb, das nicht zur Kristallisation gebracht werden konnte.

$^{31}P\{^1H\}$ -NMR ($CDCl_3$): AB, $\delta_A = 126.2$ (P=C), $\delta_B = 29.2$

(P(O)(OEt)₂), $^2J_{PP} = 104.1$ Hz (101). - ^1H -NMR ($CDCl_3$):

$\delta = 7.37 - 6.80$ (m; 10 H, Aromaten-H), 4.20 - 3.94 (vermutlich zwei ABM₃X-Systeme, nicht ausgewertet; 4 H, OCH_2), 2.77 (d, $^4J_{PH} = 3.4$ Hz; 6 H, $=CNMe$), 2.73 (s; 6 H, P(O)CNMe), 1.26 (t, $^3J_{HH} =$

7.1 Hz; 3 H, OCH₂CH₃), 0.99 (t, ³J_{HH} = 7.1 Hz; 3 H, OCH₂CH₃).
- ¹³C{¹H}-NMR (CDCl₃): δ = 196.8 (dd, ¹J_{PC} = 76.6 Hz, ³J_{PC} = 20.2 Hz; C=P), 139.7 (d, breit, ²J_{PC} = 2.2 Hz; C-ipso), 138.3 (d, ¹J_{PC} = 7.3 Hz; C-ipso), 127.2 - 122.7 (m; Aromaten-C), 73.5 (dd, ¹J_{PC} = 118.0 Hz, ³J_{PC} = 63.0 Hz; =P-C-P, vgl. [151]), 62.1 (dd, ²J_{PC} = 8.1, ⁴J_{PC} = 4.4 Hz; OCH₂), 60.4 (dd, ²J_{PC} = 6.1, ⁴J_{PC} = 3.0 Hz; OCH₂), 42.4 (d, ³J_{PC} = 5.1 Hz; CNMe), 41.3 (d, ³J_{PC} = 18.3 Hz; =CNMe), 15.6 (d, ³J_{PC} = 5.9 Hz; OCH₂CH₃), 15.3 (d, ³J_{PC} = 5.9 Hz; OCH₂CH₃).

76 ging beim Stehenlassen bei RT in nicht identifizierte Verbindungen über.

³¹P{¹H}-NMR(CDCl₃): AB, δ_A = 17.8, δ_B = 0.1, J_{PP} = 33.1 Hz; 43%); weitere Signale: δ = 22.9 (18%), 21.9 (89, 39%).

Zu dieser Reaktionslösung wurde Schwefel gegeben.

³¹P{¹H}-NMR(CDCl₃): AB, δ_A = 17.7, δ_B = 0.1, J_{PP} = 33.1 Hz (31%); weitere Signale: δ = 22.7 (17%), 21.8 (115), 38%), 20.5 (3%), 0.3 (11%).

Versuch 97: Umsetzung von 76 mit Schwefel

Zu einer 0.29 M Lösung von 76 (Lösung aus der Darstellung von 101; nach ³¹P-NMR-Spektrum 100% Umsatz) in MeCN/THF wurde portionsweise Schwefel gegeben, bis sich die Reaktionslösung nicht mehr erwärmte. Dabei kehrte die Farbe von 22 (orange) zurück.

³¹P{¹H}-NMR(MeCN): δ = 113.6 (22, 27%), 58.5 (NaOP(S)(OEt)₂, 30%),

[27]: $\delta = 58.5, 21.1$ (43%).

Versuch 98: Umsetzung von 76 mit Wasser

Zu einer 0.34 M Lösung von 76 (Lösung aus der Darstellung von 76; nach ^{31}P -NMR-Spektrum 100% Umsatz) von 101 in CHCl_3 wurde 0.3 ml Wasser gegeben, wobei sich die Reaktionslösung orange färbte.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR(CDCl_3): $\delta = 112.4$ (22, 30%), 7.1 (verbreitert, $\text{HPO}(\text{OEt})_2$, 17%), 1.8 ($\text{HOPO}(\text{OEt})_2$, 53%).

Versuch 99: Umsetzung von 18BF₄ mit Lithiumdiphenylphosphid zu

77

0.2572 g (1.110 mmol) 18BF₄ wurden 12 h bei 0.001 Torr getrocknet, anschließend in 1.0 ml MeCN gelöst und mit 1.63 ml (1.11 mmol) 0.68 M LiPPh_2 -Lösung in Hexan/THF versetzt. Von der braunen Suspension wurde ein ^{31}P -NMR-Spektren aufgenommen.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (Reaktionslösung, nach 1 h): AB, $\delta_A = 39.1, \delta_B = -15.7, J = 104.7$ Hz, (77, 70%); AB, $\delta_A = 35.2, \delta_B = 17.6, J = 28.0$ Hz, (nicht identifiziert, 14%); $\delta = -40.7$ (HPPH_2 , 16%).

Bei Zugabe von elementarem Schwefel erhitzte sich die Reaktionslösung.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR(Hexan/THF): $\delta = 59.9$ ($\text{SP}(\text{S})\text{Ph}_2^-$, 66%), 45.8 (16%), 39.6 (18BF₄, 18%).

Versuch 100: 1:1-Umsetzung von 18Cl und Lithiumtriphenylstannid zu 78

0.1211 g (0.670 mmol) 18Cl, suspendiert in 1.5 ml THF, wurden mit 0.68 ml 0.99 M Ph_3SnLi -Lösung in THF versetzt. Dabei löste sich der vorhandene Niederschlag sofort auf. Die schwarze Reaktionslösung wurde NMR-spektroskopisch untersucht. $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (THF):

$\delta = 56.4$ ($^2J_{\text{P}117\text{Sn}} = 121.2$, $^2J_{\text{P}119\text{Sn}} = 126.2$ Hz; 78).

Der nach Abziehen des LM erhaltene weiße und graubraune Rückstand wurde mit 10 ml Hexan 2 d gerührt. Die Hexanlösung wurde vom verbliebenen Rückstand an LiCl abgetrennt und bis zur Abscheidung farbloser Kristalle an 78 eingeeengt. 104 ist stark luft- und feuchtigkeitsempfindlich.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (THF): $\delta = 56.1$ ($^2J_{\text{P}117\text{Sn}} = 121.2$, $^2J_{\text{P}119\text{Sn}} = 126.2$ Hz). - $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (MeCN): $\delta = 53.2$ ($^2J_{\text{P}117\text{Sn}} = 121.2$, $^2J_{\text{P}119\text{Sn}} = 126.2$ Hz). Im ^1H -gekoppelten ^{31}P -NMR verbreitert sich das Signal von 78 etwas. - $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ -NMR (THF): $\delta = -149.4$ (d, $^2J_{\text{PSn}} = 126.0$ Hz). - ^1H -NMR (C_6D_6): $\delta = 8.51$ (d, $^2J_{\text{PH}} = 13.9$ Hz; 1 H, $=\text{CH}$), 7.87 - 7.31 (m; Aromaten-H, 15 H, SnPh_3), 4.42 (s, breit, 1 H, SnCH), die Signale der NMe-Gruppen befanden sich in einem Signalberg und konnten nicht zugeordnet werden.

Versuch 101: 25Cl und Lithiumtriphenylstannid

0.2328 g (0.873 mmol) 25Cl wurden in 1.0 ml MeCN gelöst und mit 0.87 ml einer 0.99 M Ph_3SnLi /THF-Lösung versetzt. Die Reaktions-

lösung erwärmte sich, wurde schwarz; heller Niederschlag fiel aus.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (Reaktionslösung): $\delta = -22.7$ (25SnPh_3 , 81%),
-99.6 (19%).

Der helle Niederschlag wurde abgefrittet und getrocknet. Er enthielt laut ^{31}P -NMR-Spektrum keinen Phosphor. Die Probe auf Lithium (rote Flammenfärbung) und auf Chlorid (mit $\text{AgNO}_3/\text{HNO}_3$) verliefen positiv. Der Niederschlag bestand aus verunreinigtem LiCl . Im 2-Phosphaallylsalz 25Cl hat lediglich ein Anionenaustausch zu 25SnPh_3 stattgefunden.

Versuch 102: Umsetzung von 25Cl mit (18)Krone-6-Kaliumdicyanphosphid

Nach Einwiegen von 0.0864 g (0.324 mmol) 25Cl und 0.120 g (0.311 mmol) (18-6) $\text{KP}(\text{CN})_2$ in ein NMR-Rohr und Zugabe von 1.5 ml THF wurde die gelbe Reaktionslösung zuerst 36 h auf 50°C und dann 2.5 d auf 60° erwärmt. Danach war im ^{31}P -NMR-Spektrum neben den Signalen der Ausgangsverbindungen das Signal von 82 auszumachen.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (THF): $\delta = -22.0$ (1Cl , 52%), -85.8 (82 , 5%), -193.2 ($\text{P}(\text{CN})_2^-$, 43%). Der Intensitätsunterschied zwischen 1Cl und $\text{P}(\text{CN})_2^-$ ist löslichkeitsbedingt.

Versuch 103: Umsetzung von 26BF_4 mit (18)Krone-6-Kaliumdicyanphosphid

0.176 g (0.455 mmol) 26BF_4 und 0.145 g (0.462 mmol) (18-6)KP(CN)₂, gelöst in 1.3 ml MeCN, ergaben eine mittelgelbe klare Lösung, aus der nach 20 min hellbrauner Niederschlag ausfiel. $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (Reaktionslösung); δ = -51.1 (20%), -92.4 (26BF_4 , 68%), -193.8 (P(CN)₂⁻, 12%).

Die Reaktionslösung wurde 3 h auf 60 - 70°C erhitzt.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (Reaktionslösung); δ = -51.1 (12%), -92.4 (26BF_4 , 69%), -193.8 (P(CN)₂⁻, 19%).

Versuch 104: Umsetzung von 25Cl mit (18)Krone-6-Kaliumcyanid

In ein NMR-Rohr wurden 0.0636 g (0.238 mmol) 25Cl , 0.0680 g (1.044 mmol) KCN und 0.3519 g (1.331 mmol) (18)Krone-6 eingewogen und mit 2.5 ml Chloroform versetzt. Die gelbe Lösung war nach 1 d rotbraun und zeigte im ^{31}P -NMR nur das Signal von 25Cl . Nach 2 d bei 60°C war die Reaktionslösung schwarzbraun. Im ^{31}P -NMR-Spektrum war nur ein sehr breiter Signalberg auszumachen.

Versuch 105: Umsetzung von 25Cl mit Tetrabutylammoniumcyanid

Zu 0.2583 g (0.968 mmol) 25Cl in 1.0 ml MeCN wurden 0.97 ml (0.97 mmol) 1.0 M Tetrabutylammoniumcyanidlösung in MeCN gegeben.

25Cl löste sich dabei ohne Erwärmung. Nach 8 d Stehen bei RT wurde die gelbe Reaktionslösung 11 h auf 60 - 70°C erhitzt. Die Reaktion wurde $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-spektroskopisch verfolgt.

Verbindung	$\delta^{31}\text{P}$	Intensität (%) nach		
		20 min	8 d	11 h/60°C
	18.4	7	4	-
	7.3	-	-	10
<u>25Cl</u>	-22.9	93	96	74
<u>82</u>	-92.2	-	-	12
$\text{P}(\text{CN})_2^-$	-193.8	-	-	4

Das Produktverhältnis änderte sich auch nach 2 mon Stehenlassen bei RT nicht mehr.

Versuch 106: Umsetzung von 26Cl mit Tetrabutylammoniumcyanid (1:1)

0.3006 g (1.144 mmol) 26Cl in 20 ml MeCN wurde mit 1.14 ml 1.0 M Tetrabutylammoniumcyanid-Lösung in MeCN versetzt. Die blaßgelbe Lösung wurde bei RT gerührt und der Fortgang der Reaktion $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-spektroskopisch verfolgt.

Verbindung	$\delta^{31}\text{P}$	Intensität (%) nach						
		10 min	2 d	6 d	7 d	15 d	27 d	37 d
<u>26Cl</u>	-93.1	51	22	19	18	17	18	16
<u>109</u>	-132.7	41	75	81	78	79	77	78
$\text{P}(\text{CN})_2^-$	-193.5	8	3	-	4	3	5	5

Versuch 107: Umsetzung von 26BF₄ mit Tetrabutylammoniumcyanid
(1:1.04)

0.285 g (0.907 mmol) 26BF₄ und 0.252 g (0.939 mmol) nBu₄NCN wurden in 1.8 ml MeCN gelöst. Die klare, blaßgelbe Lösung wurde ³¹P{¹H}-NMR-spektroskopisch untersucht.

Verbindung	$\delta^{31}\text{P}$	Intensität (%) nach			
		40 min	3 d	6 d	13 d
<u>26BF</u> ₄	-92.7	70	15	11	10
<u>83</u>	-132.6	30	85	81	81
P(CN) ₂ ⁻	-193.5	-	-	8	9

Versuch 108: Umsetzung von 26Cl mit Tetrabutylammoniumcyanid
(1:2.2)

0.207 g (0.788 mmol) 26Cl und 0.468 g (1.743 mmol) nBu₄NCN wurden in ein NMR-Rohr eingewogen. Nach Zugabe von 1.8 ml MeCN bildete sich eine mittelbraune Lösung.

³¹P{¹H}-NMR (Reaktionslösung):

Verbindung	$\delta^{31}\text{P}$	Intensität (%) nach		
		2 d/RT	6 d/RT	16 d/RT
<u>183</u>	-132.4	35	21	8
P(CN) ₂ ⁻	-193.2	65	79	92

Versuch 109: Umsetzung von 22Cl mit Tetrabutylammoniumcyanid
(1:1)

0.3247 g (0.976 mmol) 22Cl in 1.0 ml MeCN wurden mit 0.98 ml 1.0 M nBu₄NCN-Lösung in MeCN versetzt. Die Lösung wurde dabei heiß, 22Cl löste sich vollständig. Nach ca. 1/2 min war die Wärmeentwicklung beendet, die Lösung wurde braun und brauner Niederschlag fiel aus.

Verbindung	$\delta^{31}\text{P}$	Intensität (%) nach		
		1 h/RT	6 d/RT	13 d/RT
<u>85</u>	128.2	34	23	14
<u>22Cl</u>	112.8	56	66	74
<u>84</u>	-19.1	10	11	12

Die Reaktionslösung wurde 8 1/4 h auf 70°C erhitzt. Danach war 85 verschwunden. Beim anschließenden Stehenlassen der Reaktionslösung bei RT nahm die Intensität des ³¹P-NMR-Signals von 84 zu.

Verbindung	$\delta^{31}\text{P}$	Intensität (%) nach			
		8 1/4 h/70°C	1 d/RT	8 d/RT	15 d/RT
<u>22Cl</u>	112.7	76	68	51	36
<u>84</u>	-19.4	24	32	49	42
Hydrolyseprodukt?	-0.4	-	-	-	22

Das Signal von $\text{P}(\text{CN})_2^-$ war zu keinem Zeitpunkt in der Reaktionslösung auszumachen.

Nach 5 mon bei RT befand sich kein 22Cl mehr in der Reaktionslösung, sondern nur 84 und Hydrolyseprodukte im Verhältnis 1:1.

Versuch 110: Umsetzung von 18BF₄ mit Tetrabutylammoniumcyanid

Zu 0.195 g (0.841 mmol) 18BF₄ und 0.201 g (0.749 mmol) nBu₄NCN wurden 1.8 ml MeCN gegeben. Man erhielt eine beige Lösung mit leichter Trübung.

³¹P-NMR (Reaktionslösung, 50 min, RT): $\delta = 52.7$ (dd, $^2J_{\text{PH}} = 10.5$ und 3.0 Hz; 90, 72%), 41.4 (d, $^2J_{\text{PH}} = 8.0$ Hz; 18BF₄, 28%). -

³¹P {¹H}-NMR (Reaktionslösung, 1 d, RT): $\delta = 52.4$ (90, 57%), 41.2 (18BF₄, 35%), 6.9 (8%). - ³¹P {¹H}-NMR (Reaktionslösung, 2 d, RT): $\delta = 52.4$ (90, 55%), 41.2 (18BF₄, 35%), 6.9 (10%). - ³¹P-NMR (Reaktionslösung, 8 d, RT): $\delta = 17.5$ (t, $^2J_{\text{PH}} = 19.4$ Hz).

Versuch 111: Umsetzung von 20Cl mit Tetrabutylammoniumcyanid

0.2397 g (0.892 mmol) 20Cl in 1 ml MeCN wurde mit 0.89 ml 1 M Tetrabutylammoniumcyanidlösung versetzt, wobei sich die rote Lösung leicht erwärmte und brauner Niederschlag ausfiel.

³¹P {¹H}-NMR (Reaktionslösung, 1 h, RT): $\delta = 33.7$ (20Cl, rel. Intensität = 13), -11.7 (75), -48.4 (11) und 14 weitere Signale geringer Intensität.

Versuch 112: Umsetzung von 19BF₄ mit Tetrabutylammoniumcyanid

Nach dem Lösen von 0.342 g (0.867 mmol) 19BF₄ und 0.217 g (0.808 mmol) nBu₄NCN in 1.8 ml MeCN erhielt man eine klare, blaß-orange Lösung.

³¹P-NMR (Reaktionslösung, 15 min, RT): δ = 101.1 (m, J_{PH} = 4 Hz; 91, 44%), 16.5 (m, J_{PH} = 4 Hz; 19BF₄, 16%), -33.5 (dm, $^2J_{\text{PH}}$ = 165.5 Hz, weitere Kopplung nicht entnehmbar; 94b, 28%), -36.8 (dd, J_{PH} = 153.0, $^2J_{\text{PH}}$ = 10.4 Hz; 94a, 13%). - ³¹P{¹H}-NMR (Reaktionslösung, 2 d, RT): δ = 100.2 (91, 15%), 60.8 (10%), 15.7 (19BF₄, 11%), -34.4 (94b, 41%), -37.8 (94a, 23%). - ³¹P{¹H}-NMR (Reaktionslösung, 9 d, RT): δ = 94.1 (29%), -33.4 (94b, 45%), -36.8 (94a, 26%).

Versuch 113: Umsetzung von 22Cl mit Natriumhydroxid

0.3532 g (1.06 mmol) 22Cl und 0.0466 g (1.17 mmol) Natriumhydroxid wurden in ein NMR-Rohr eingewogen und mit 2.0 ml MeCN versetzt. Nach insgesamt 29 h bei 50 - 60°C lag 22Cl noch immer unverändert vor.

Zur Reaktionslösung wurden 0.50 ml (0.03 mmol) Wasser gegeben.

³¹P{¹H}-NMR(MeCN, 5 min): δ = 112.3 (22, 90%), 84.8 (92, 10%), - ³¹P-NMR(MeCN, 22 d): δ = 87.2 (s; 42%), 24.1 (m, 19%), 22.8 (d, J_{PH} = 165.1 Hz, 39%). - ³¹P{¹H}-NMR(MeCN, 9 mon): δ = 24.1 (71%), 0.4 (H₃PO₄, 29%).

Versuch 114: Allgemeine Darstellungsmethode für die 1,2,4-Diazaphosphole

10 mmol 2-Phosphaallylsalz, gelöst in 30 ml Methylenchlorid wurden mit 10 mmol RNH-NH_2 versetzt. Gasentwicklung (Dimethylamin) setzte ein und weißer Niederschlag ($\text{H}_2\text{NMe}_2\text{Cl}$) fiel aus. In Methylenchlorid bildete Dimethylammoniumchlorid oft auch eine ölige Schicht auf dem LM.

Bei den innerhalb 5 min ablaufenden Reaktionen war erhebliche Wärmeentwicklung festzustellen, so daß es geraten ist, bei Ansätzen über 10 mmol das Hydrazin in Methylenchlorid zu lösen und langsam zuzutropfen.

Nach Ablauf der Reaktionszeit (Reaktionsbedingungen siehe Tabelle 66) wurde das LM entfernt und der verbliebene Rückstand entweder sublimiert, destilliert oder mit Ether extrahiert.

Die ^{31}P -NMR-Daten der 1,2,4-Diazaphosphole sind Tabelle 40, die ^1H -NMR-Daten den Tabellen 44 - 47, die ^{13}C -NMR-Daten den Tabellen 45 - 47 und 49, die ^{15}N -NMR-Daten Tabelle 50 zu entnehmen. Die Daten aus $\text{CP/MAS-}^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren stehen in Tabelle 51.

Die Ergebnisse der C,H,N-Analysen und die Schmelzpunkte von 1,2,4-Diazaphospholen sind in Tabelle 67 zusammengefaßt.

Versuch 115: 1:1-Umsetzung von 18Cl mit Carbamidsäurehydrazid

In ein NMR-Rohr wurden 0.1812 g (1.003 mmol) 18Cl, 0.0986 g (1.107 mmol) Carbamidsäurehydrazid und 2.0 ml Methylenchlorid gegeben. Der Ablauf der Reaktion wurde ^{31}P -NMR-spektroskopisch

Tab. 66: Reaktionsbedingungen für die 1,2,4-Diazaphosphol-Synthese aus 2-Phosphäallylsalzen und Hydrazinen.

1,2,4-Diazaphosphol	2-Phosphäallylsalz	RNHNH ₂ R=	LM	T (°)	Reaktionszeit	Ausbeute (%)	mp (°)/ bp (°C/Torr)
<u>96a</u>	<u>18Cl</u>	H	A, B	RT	5 min	46 ^a	77 - 78°C 35 - 40/0.001
<u>96b</u>	<u>18Cl</u>	Me	A, B	RT	5 min	52	60/15
<u>96c</u>	<u>18Cl</u>	Ph	C, D	110	5 h	51 ^a	33 - 34
<u>96e</u>	<u>18Cl</u>	2'-Pyridyl	B	RT	12 h	31 ^a	40 - 50/0.01
<u>97a</u>	<u>19Cl</u>	H	E	RT	5 min	b	b
<u>97b</u>	<u>19Cl</u>	Me	E	RT	5 min	b	b
<u>97c</u>	<u>19Cl</u>	Ph	E	RT	2 d	b	b
<u>98a</u>	<u>20Cl</u>	H	B	RT	5 min	89	180 - 181
<u>98b</u>	<u>20Cl</u>	Me	B	RT	5 min	22	40/0.02
<u>98c</u>	<u>20Cl</u>	Ph	C ^c	110	3 h	51	60/0.02
<u>99a</u>	<u>22Cl</u>	H	A, B	RT	5 min	56	214 - 217
<u>99b</u>	<u>22Cl</u>	Me	B	RT	5 min	76	105 - 108

1,2,4-Diaza- phosphol	2-Phospha- allylsalz	RNHNH ₂ R=	LM	T (°)	Reaktions- zeit	Ausbeute (%)	mp (°)/ bp (°C/Torr)
<u>99c</u>	<u>22Cl</u>	Ph	C, D	110	9 h	34	201 - 203
<u>100b</u>	<u>23Cl</u>	Me	E	RT	5 min	b	b
<u>100c</u>	<u>23Cl</u>	Ph	E	RT	2 d	b	b

Lösungsmittel: A: CHCl₃ B: CH₂Cl₂ C: Toluol D: Chlorbenzol E: Acetonitril

a) nach Sublimation; b) nicht ermittelt; c) unter KO-t-Bu-Zusatz

Tabelle 67: Schmelzpunkte und C,H,N-Analysenwerte von 1,2,4-Diazaphospholen

1,2,4-Di- azaphos- phol	Molmasse Summenformel	C,H,N-Analyse				Schmp (°) Sdp(°/Torr)
<u>96a</u>	86.0 $C_2H_3N_2P$	ber.	27.92	3.51	32.56	74 - 75
		gef.	27.67	4.20	32.18	
<u>96b</u>	100.1 $C_3H_5N_2P$	ber.	36.01	5.04	27.99	60/15
		gef.	36.57	5.92	27.03	
<u>96c</u>	162.1 $C_8H_7N_2P$	ber.	59.26	4.35	17.28	33 - 34
		gef.	59.58	4.61	17.45	
<u>96m</u>	190.1 $C_9H_7N_2OP$	ber.	56.85	3.71	14.73	
		gef.	55.84	3.93	12.32	
<u>96g</u>	226.1 $C_6H_4N_4O_2P_2$	ber.	31.87	1.78	24.78	123 - 124
		gef.	32.96	2.19	24.19	
<u>98a</u>	198.3 $C_{10}H_{19}N_2P$	ber.	60.58	9.66	14.13	180 - 181
		gef.	61.02	9.66	13.35	
<u>98b</u>	212.3 $C_{11}H_{21}N_2P$	ber.	62.23	9.97	13.19	40/0.02
		gef.	62.06	10.52	13.49	

Fortsetzung von Tabelle 67:

1,2,4-Di- azaphos- phol	Molmasse Summenformel	C,H,N-Analyse				Schmp (°) Sdp(°/Torr)
<u>98c</u>	274.4 $C_{16}H_{23}N_2P$	ber.	70.05	8.45	10.21	69/0.015
		gef.	70.73	9.28	12.83	
<u>99b</u>	252.3 $C_{15}H_{13}N_2P$	ber.	71.42	5.19	11.10	105 - 106
		gef.	71.38	6.21	10.68	
<u>107</u>	114.1 $C_4H_7N_2P$	ber.	42.11	6.18	24.55	62/15
		gef.	43.09	6.60	23.09	

verfolgt.

^{31}P -NMR(Reaktionslösung):

Verbindung	$\delta^{31}\text{P}$	Intensität (%) nach		
		1 h/RT	1 d/RT	18 d/RT
<u>96h</u>	100.9	3	34	86
<u>96a</u>	82.0	-	-	14
<u>118</u>	46.8	34	32	-
<u>18Cl</u>	43.2	19	-	-
<u>119</u>	29.2	44	34	-

96h: dd, $^2J_{\text{PH}} = 46.6$ und 40.8 Hz

96a: t, $^2J_{\text{PH}} = 44.8$ Hz

118: d, $^2J_{\text{PH}} = 14.4$ Hz

18Cl: t, $^2J_{\text{PH}} = 10.0$ Hz

119: d, $^2J_{\text{PH}} = 13.3$ Hz

Nach Abziehen des LM im ÖV wurde der weißgelbe Rückstand mit 10 ml Ether digeriert, danach der verbliebene Niederschlag an $\text{H}_2\text{NMe}_2\text{Cl}$ abgefrittet. Aus dem so erhaltenen Etherfiltrat verblieb nach Verdampfen des LM weißer Rückstand an 96h, der NMR-spektroskopisch untersucht wurde.

^{31}P -NMR(CDCl_3): $\delta = 103.6$ (96h, 66%), 85.3 (96a, 34%). - ^1H -NMR(CDCl_3): 96h: $\delta = 9.47$ (dd, $^2J_{\text{PH}} = 40.3$ Hz; 1 H, 5-H), 8.63 (d, verbreitert, $^2J_{\text{PH}} = 46.8$ Hz; 1 H, 3-H), 7.45 (NH), 2.87 (NMe). - 96a: $\delta = 8.75$ (d, $^2J_{\text{PH}} = 44.1$ Hz).

Versuch 116: 1:1-Umsetzung von 18Cl mit Methylamidrazon

0.1481 g (0.820 mmol) 18Cl, 0.0961 g (0.877 mmol) Methylamidrazon und 2.0 ml Chlorbenzol wurden in ein NMR-Rohr gegeben. Nach Zugabe von 0.12 ml (0.86 mmol) Triethylamin und Schütteln der Suspension löste sich der Niederschlag; es entstand eine zitronengelbe Lösung, aus der braungelber, klebrig wirkender Niederschlag ausfiel.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (Reaktionslösung):

Verbindung	$\delta^{31}\text{P}$	Intensität (%) nach			
		1 h/RT	1 d/RT	4 d/RT	10 d/RT
<u>96a</u>	83.2	41	76	78	78
<u>96i</u>	81.8	19	24	22	22
<u>18Cl</u>	40.5	40	-	-	-

96a: t, $^2J_{\text{PH}} = 45.1 \text{ Hz}$.

96i: dd, $^2J_{\text{PH}} = 45.7$, $^2J_{\text{PH}} = 44.0 \text{ Hz}$.

Zur Reaktionslösung wurden 0.2 ml (0.8 mmol) p-Anisoylchlorid gegeben, wobei die Lösung zuerst heiß und zähflüssig, dann dünnflüssig und hellgelb wurde.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (Reaktionslösung, 1 h, RT): $\delta = 100.5$ (96o, 81%), 82.1 (96a, 19%).

Nach Zugabe von weiteren 0.2 ml Anisoylchlorid war in der Reaktionslösung nur mehr 96o vorhanden.

^{31}P -NMR: $\delta = 100.5$ (dd, $^2J_{\text{PH}} = 46.8$, $^2J_{\text{PH}} = 40.6 \text{ Hz}$; 96o).

Von der Reaktionslösung wurde im δ V das LM entfernt und der verbliebene weiße Rückstand in 0.4 ml CDCl_3 aufgenommen.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) von 96o: 9.65 (d, $^2J_{\text{PH}} = 40.2$ Hz; 1 H, 5-H), 8.87 (d, $^2J_{\text{PH}} = 46.7$ Hz; 1 H, 3-H), 8.09 - 6.87 (AA'BB'-System, nicht ausgewertet; 4 H, Ph-H), 3.89 (s, 3 H, OMe).- weitere Signale bei 3.82 - 3.11 und 1.48 - 1.32.

Versuch 117: 1:1-Umsetzung von 18Cl mit Hydrazino-diphenylphosphanthioxid zu 96u

0.0630g (0.349 mmol) 18Cl und 0.0832 g (0.385 mmol) Hydrazino-diphenylphosphanthioxid wurden in ein NMR-Rohr eingewogen und mit 0.4 ml Methylenchlorid versetzt. Die entstandene gelbe Lösung wurde bei RT stehengelassen. Der Fortgang der Reaktion wurde $^{31}\text{P-NMR}$ -spektroskopisch verfolgt.

Verbindung	$\delta^{31}\text{P}$	Intensität (%) nach (bei RT)					
		1 h	18 h	2 d	8 d	9 d	11 d
<u>96u</u>	AB ^a	7	42	35	25	25	9
<u>96a</u>	83.5	-	23	26	34	41	38
	80.4	-	-	-	5	-	-
$\text{Ph}_2\text{P(S)OH}$	71.6	-	-	-	-	-	13
$\text{Ph}_2\text{P(S)NHNH}_2$	65.5	32	11	9	4	-	-
	59.9	-	6	8	7	-	8
$\text{Ph}_2\text{P(S)NMe}_2$	58.3	12	18	22	25	34	32
<u>18Cl</u>	44.2	41	-	-	-	-	-
	27.9	8	-	-	-	-	-

a) $\delta_A = 98.3$ (ddd, $^2J_{\text{PH}} = 47.5$, $^2J_{\text{PH}} = 41.2$, Hz; C=P), $\delta_B = 69.8$ (m; $\text{R}_3\text{P=S}$), $^3J_{\text{AB}} = 6.5$ Hz

Versuch 118: 1:1-Umsetzung von 18Cl mit Hydraziniumchlorid

1.02 g (5.65 mmol) 18Cl und 0.39 g (5.69 mmol) Hydraziniumchlorid wurden in 50 ml Toluol suspendiert und unter Rühren 4 h rückflußgekocht. Nach Entfernen des Toluols im WV wurde der verbliebene gelbe ölige Rückstand mit 40 ml Ether digeriert. Der danach feste gelbe Niederschlag wurde über eine feinporige Fritte abgetrennt. Das farblose Filtrat wurde vom LM befreit, wobei farbloser Niederschlag zurückblieb, der laut ^1H - und ^{31}P -NMR-Spektrum aus dem 1,2,4-Diazaphosphol 26a bestand.

Ausbeute: 0.21 g (43.2%).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3): $\delta = 82.9$. - ^1H -NMR (CDCl_3): $\delta = 12.11$ (s, breit; 1 H, NH), 8.84 (d, $^2J_{\text{PH}} = 43.66$ Hz; 2 H, 3,5-H). - $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3): $\delta = 159.5$ (d, $^1J_{\text{PC}} = 60.5$ Hz; C-3,5). - ^{13}C -NMR (CDCl_3): $\delta = 159.5$ (ddd, $^1J_{\text{CH}} = 181.3$, $^1J_{\text{PC}} = 60.8$, $^3J_{\text{CH}} = 5.4$ Hz; C-3,5).

Versuch 119: Umsetzung von 22Cl mit Hydraziniumchlorid und Triethylamin

0.1912 g (0.057 mmol) 22Cl, 0.0348 g (0.508 mmol) Hydraziniumchlorid und 2.5 ml MeCN wurden in ein NMR-Rohr gegeben. Die gelborange Lösung wurde 12 d lang auf 60°C erhitzt. Laut ^{31}P -NMR-Spektrum war danach in der Lösung nur 22Cl vorhanden. Nach Zugabe von 0.5 ml NEt_3 zum Reaktionsgemisch wurde die Lösung dunkelbraun; mittelbrauner Niederschlag fiel aus. Nach 12 d bei RT war laut ^{31}P -NMR-Spektrum alles 22Cl zu 99a umgesetzt.
 $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (MeCN): $\delta = 71.3$ (99a).

Versuch 120: Umsetzung von 18Cl mit 1,2-Dimethylhydrazin-dihydrochlorid

1.04 g (5.76 mmol) 18Cl, 0.78 g (5.86 mmol) 1,2-Dimethylhydraziniumchlorid und 1.32 g (11.76 mmol) Kalium-t-butylat wurden in 40 ml Methylenchlorid gelöst. Die Reaktionslösung wurde heiß. Nach 3 d Rühren bei RT war eine gelbe, nach Phosphan riechende Lösung entstanden, die gelbweißen Niederschlag enthielt.

^{31}P -NMR(Reaktionslösung): $\delta = 86.4$ (t, $^2J_{\text{PH}} = 36.0$ Hz; 104b).

Der Niederschlag wurde über eine feinporige Fritte abgetrennt und getrocknet. Er enthielt neben 104b noch Kaliumchlorid.

Ausbeute: 0.84 g (Gemisch aus 104b und KCl).

^1H -NMR (CD_3CN): $\delta = 9.39$ (d, $^2J_{\text{PH}} = 36.0$ Hz; 2 H, 3,5-H), 4.30 (s, 6 H, NMe).

Versuch 121: 18Cl und 1,1-Dimethylhydrazin

1.00 g (5.54 mmol) 18Cl in 30 ml Methylenchlorid wurden mit 0.42 ml (5.5 mmol) 1,1-Dimethylhydrazin versetzt. 18Cl löste sich dabei vollständig; die Lösung wurde orangebraun und starker Phosphangeruch war zu bemerken.

^{31}P -NMR(Reaktionslösung, 1 h/RT): $\delta = 57.3$ (114a, 82%), 45.8 (18Cl, 18%).

Das LM wurde im WV entfernt. Dabei blieb hellgelber Rückstand zurück, der mit 30 ml Ether versetzt wurde. In der hellgelben Etherlösung verblieb hellgelber ungelöster Festkörper (laut ^1H -

NMR-Spektrum $\text{H}_2\text{NMe}_2\text{Cl}$), der abgetrennt wurde. Nach Verdampfen des Ethers vom Filtrat verblieb ein gelbes, sehr zähes Öl, das in d_6 -Benzol aufgenommen wurde.

^{31}P -NMR(C_6D_6): $\delta = 56.0$ (114a, 89%), 45.6 (18Cl, 18%).

Versuch 122: 22Cl und 1,1-Dimethylhydrazin

0.1944 g (0.584 mmol) 22Cl in 2.0 ml Chloroform wurde mit 0.05 ml (0.7 mmol) 1,1-Dimethylhydrazin versetzt.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR(Reaktionslösung, 1 h/RT): $\delta = 116.2$ (22Cl, 85%), 96.5 (114b, 15%).

Nach 5 h Erwärmen auf 60°C zeigte das ^{31}P -NMR-Spektrum nur mehr das Signal von 114b bei $\delta = 96.8$.

Versuch 123: Umsetzung von 22Cl mit Hydroxylammoniumchlorid und Triethylamin

Zur tieforangen Lösung von 2.36 (7.09 mmol) 22Cl und 0.51 g (7.34 mmol) Hydroxylammoniumchlorid in 30 ml Methylenchlorid wurden 1.02 ml (0.74 g = 7.3 mmol) Triethylamin gegeben. Die Lösung wurde sofort dunkler, hellte aber innerhalb 15 min nach hellgelb auf.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR(Reaktionslösung): $\delta = 70.1$ (113).

Nach Abziehen des LM im ÖV blieb ein blaßgelber Rückstand, der in 30 ml Ether suspendiert wurde. Ein Teil des Niederschlags löste sich dabei.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR(Reaktionslösung): $\delta = 116.1$ (22Cl, 13%), 70.5 (113, 87%).

Der restliche Niederschlag wurde abgefrittet. Das verbliebene hellgelbe Filtrat wurde bis zum Abscheiden eines weißen Niederschlags aus 113 eingengt. Dieser Niederschlag wurde abgefrittet und getrocknet.

Ausbeute: 1.06 g (62.7%).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR(CDCl_3): $\delta = 71.8$. - ^1H -NMR(CDCl_3): $\delta = 7.99 - 7.83$ (m; 2 H, ortho-Phenyl-H), 7.64 - 7.24 (m; 3 H, meta- und para-Phenyl-H). - $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR(CDCl_3): $\delta = 209.0$ (d, $^1J_{\text{PC}} = 56.4$ Hz; C-5), 180.6 (d, $^1J_{\text{PC}} = 58.6$ Hz; C-3), 132.5 - 125.9 (m, Phenyl-C).

$\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{NOP}$ (239.2)

ber.	C 70.29	H 4.21	N 5.85
gef.	C 69.74	H 3.11	N 5.86

Versuch 124: Umsetzung von 18Cl mit Hydroxylammoniumchlorid

0.69 g (9.93 mmol) Hydroxylammoniumchlorid in 7 ml Methanol wurden mit 0.54 g (10.00 mmol) Natriummethylat versetzt. Dabei fiel weißer Niederschlag (NaCl) aus. Der pH der Lösung lag bei 5.5. Nach Abfritten des Niederschlags wurden zum Filtrat 1.73 g (9.58 mmol) 18Cl, gelöst in 5 ml Methanol, innerhalb 5 min zugetropft. Dabei waren schwache Erwärmung und schwache Gasentwicklung (HNMe_2 , nachgewiesen durch Nebelbildung mit konz. Salzsäure) feststellbar. Weißer Niederschlag (HNMe_2Cl) fiel aus.

^{31}P -NMR(Reaktionslösung, 1.5 h/RT): $\delta = 84.1$ (t, $^2J_{\text{PH}} = 46.5$ Hz; 111, 41%), 41.3 (t, $^2J_{\text{PH}} = 9.2$ Hz; 18Cl, 50%), 3.2 (t, $^1J_{\text{PH}} = 504.9$ Hz; 9%). Nach 6 h bei RT zeigte das ^{31}P -NMR-Spektrum nur noch einen Signalhaufen um $\delta \approx 10$.

Versuch 125: 18Cl und Acetamidiniumchlorid

0.90 g (4.98 mmol) 18Cl und 0.47 g (4.97 mmol) Acetamidiniumchlorid wurden in 20 ml Methylenchlorid gelöst und mit Triethylamin versetzt. Dabei fiel weißer Niederschlag aus. Im nach 1 h gemessenen ^{31}P -NMR-Spektrum war nur 18Cl zu beobachten.

^{31}P -NMR(Reaktionslösung, 6 d/RT): $\delta = 80.7$ (13%), 44.6 (18Cl, 58%), 42.0 (116a, 29%).

Versuch 126: 18Cl und Benzamidiniumchlorid

0.0366 g (0.203 mmol) 18Cl, 0.0319 g (0.204 mmol) Benzamidiniumchlorid und 0.0389 g (0.720 mmol) Natriummethylat wurden in ein NMR-Rohr eingewogen und mit 0.4 ml d_4 -Methanol versetzt. Die Reaktionslösung wurde auf 60°C erwärmt.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR(Reaktionslösung): $\delta = 27.6$ (116b).

Versuch 127: 22C1 und Benzamidiniumchlorid

0.1045 g (0.312 mmol) 22C1, 0.0590 g (0.377 mmol) Benzamidiniumchlorid und 0.0431 g (0.384 mmol) Kalium-t-butylat wurden in ein 10 mm NMR-Rohr eingewogen und mit 0.8 ml n-Butanol versetzt. Das NMR-Rohr wurde an der Grenzfläche LM/Festkörper heiß. Nach Schütteln entstand eine orange Lösung.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR(Reaktionslösung): $\delta = 173.7$ (8%), 114.5 (22C1, 57%), 93.2 (128 35%).

Nach 20 h bei RT war aus der Reaktionslösung wenig heller Niederschlag ausgefallen. Nach 6 h Erhitzen auf 60°C bildete sich weiterer Niederschlag.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR(Reaktionslösung): $\delta = 114.5$ (22C1, 12%), 93.4 (117, 53%), 37.8 (35%).

Versuch 128: Umsetzung von 96a mit wäßriger Natronlauge

Auf 0.021 g (0.24 mmol) 96a in 0.4 ml CDCl_3 wurde 0.2 ml 2 N NaOH gegeben. Die farblose Lösung zeigte im ^{31}P -NMR-Spektrum als einziges Signal das von 102.

^{31}P -NMR(CDCl_3): $\delta = 68.3$ (t, $^2J_{\text{PH}} = 50.4$ Hz)

Die Reaktionslösung wurde halbiert.

Bei Zugabe von 2 N HCl zu einem Teil der Reaktionslösung wird die Ausgangsverbindung 96a zurückerhalten.

Zur anderen Hälfte wurde Methyljodid zugegeben. Das ^{31}P -NMR zeigte die Bildung von 96b mit $\delta = 92.3$ an.

Versuch 129: Umsetzung von 99a mit Natronlauge

Zu 0.049 g (0.206 mmol) 99a in 0.4 ml $(\text{CD}_3)_2\text{C}=\text{O}$ wurde 2 N NaOH gegeben. Dabei setzte sich laut ^{31}P -NMR-Spektrum alles 99a zu 103 um.
 $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR($(\text{CD}_3)_2\text{C}=\text{O}$): $\delta = 65.6$ (103).

Versuch 130: Umsetzung von 98a mit Natronlauge

Zu 0.047 g (0.237 mmol) 98a in 0.4 ml (CDCl_3) wurde 2 N NaOH gegeben. Laut ^{31}P -NMR-Spektrum war die Ausgangsverbindung 98a unumgesetzt geblieben.

Versuch 131: Umsetzung von 96a mit Kalium-t-butylat

Zu 0.27 g (0.31 mmol) 96a in 0.4 ml CD_3CN wurde KtBu zugegeben. Im ^{31}P -NMR-Spektrum war nur das Signal der Ausgangsverbindung zu beobachten. Nach Zugabe von 0.2 ml 2 N NaOH entstand 102.

^{31}P -NMR(CD_3CN): $\delta = 69.9$ (t, $^2J_{\text{PH}} = 51.1$ Hz; 102).

Versuch 132: Umsetzung von 96a mit Natriummethylat

0.0999 g (1.161 mmol) 96a, 0.0626 g (1.159 mmol) NaOMe und 2.0 ml MeOH wurden in einem 10 mm NMR-Rohr vereinigt. In der farblosen Lösung war laut ^{31}P -NMR-Spektrum nur Ausgangsverbindung vorhanden. Erst nach Zugabe von 0.58 ml 2 N NaOH reagierte 96a zu 102 ab.

^{31}P -NMR(MeOH): $\delta = 68.2$ (t, $^2J_{\text{PH}} = 50.3$ Hz; 102).

Versuch 133: Umsetzung von 96a mit Benzoylchlorid zu 96m

Zu einer Lösung von 0.2539 g (2.951 mmol) 96a in 2.0 ml Chloroform wurden 0.34 ml (0.41 g = 2.92 mmol) Benzoylchlorid gegeben. Nach 3 min begannen weiße Nadeln auszufallen. Das nach 15 min aufgenommene ^{31}P -NMR-Spektrum zeigte 96m und 101a als Produkte.

^{31}P -NMR(CHCl_3): $\delta = 104.4$ (dd, $^2J_{\text{PH}} = 46.7$ und 40.1 Hz; 96m), 93.0 (t, $^2J_{\text{PH}} = 38.2$ Hz; 101a).

Zur Reaktionslösung wurden 0.41 ml (0.30 g = 2.96 mmol) Triethylamin zugegeben, wobei sich zuerst der weiße Niederschlag

(101a) löste und anschließend viel weißer Niederschlag an Triethylammoniumchlorid ausfiel. Nach Abziehen des LM wurde der weiße Rückstand mit 40 ml Ether extrahiert. Nach Abfristen des Niederschlags über eine feinporige Fritte wurde das Filtrat vom LM befreit, wobei farblose Nadeln von 96m zurückblieben.

Ausbeute: 0.31 g (56%) farblose Nadeln an 96m.

^{31}P -NMR((CD_3) $_2\text{C}=\text{O}$): $\delta = 103.6$ (dd, $^2\text{J}_{\text{PH}} = 46.9$ und 40.1 Hz). -

^1H -NMR((CD_3) $_2\text{C}=\text{O}$): $\delta = 9.82$ (dd, $^2\text{J}_{\text{PH}} = 40.1$, $^4\text{J}_{\text{HH}} = 1.2$ Hz;

1 H, 5-H), 9.02 (dd (breit), $^2\text{J}_{\text{PH}} = 47.1$, $^4\text{J}_{\text{HH}} = 0.9$ Hz; 1 H,

3-H), 8.12 - 8.00 und 7.74 - 7.47 (m; 5 H, Phenyl-H). - $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR

((CD_3) $_2\text{C}=\text{O}$): $\delta = 165.1$ (s; C=O), 164.7 (d, $^1\text{J}_{\text{PC}} = 65.9$ Hz; C-3),

159.5 (d, $^1\text{J}_{\text{PC}} = 52.5$ Hz; C-5), 133.5 (s; C-p), 131.8 (s; C-o), 128.6

(s; C-i), 128.3 (s; C-m).

Versuch 134: Umsetzung von 96a mit Acetylchlorid zu 96l

0.034 g (0.395 mmol) 96a in CD_3CN wurde mit 0.03 ml (0.03 g = 0.4 mmol) Acetylchlorid versetzt. Unter Erwärmung fiel aus der Reaktionslösung farbloser Niederschlag an 96l aus. Die farblose Reaktionslösung wurde NMR-spektroskopisch untersucht.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR(CD_3CN): $\delta = 108.0$. - ^1H -NMR(CD_3CN): $\delta = 9.56$

(dd, $^2\text{J}_{\text{PH}} = 40.1$ Hz, $^4\text{J}_{\text{HH}} = 0.9$ Hz; 1 H, 5-H), 8.80 (d (breit),

$^2\text{J}_{\text{PH}} = 46.9$ Hz; 1 H, 3-H), 2.77 (s; 3 H, CH_3). - $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -

NMR(CD_3CN): $\delta = 171.4$ (s; C=O), 165.7 (d, $^1\text{J}_{\text{PC}} = 65.9$ Hz; C-3),

157.7 (d, $^1\text{J}_{\text{PC}} = 52.0$ Hz; C-5), 34.1 (s; CH_3).

Eine Probe 96l wurde an Luft aufbewahrt. Nach 1 d war aus dem farblosen Festkörper eine ölige, farblose Flüssigkeit entstanden.

Diese wurde in D_2O aufgenommen. Laut NMR bestand sie aus 96a und Essigsäure.

^{31}P -NMR(D_2O): $\delta = 91.1$ (t, $^2J_{PH} = 41.8$ Hz). - ^1H -NMR($D_2O/MeCN$):
96a: $\delta = 7.10$ (d, $^2J_{PH} = 42.0$ Hz; 2 H, H-3,5). Essigsäure: $\delta =$
11.32 (s; 1 H, C(O)OH), 0.29 (s; 3 H, CH_3). - ^{13}C -NMR($D_2O/MeCN$):
96a: $\delta = 158.8$ (ddd, $^1J_{CH} = 183.4$, $^1J_{PC} = 62.1$, $^3J_{CH} = 5.4$ Hz;
C-3,5). Essigsäure: $\delta = 174.4$ (s; C=O), 19.8 (q, $^1J_{CH} = 129.7$ Hz;
 CH_3).

Versuch 135: Umsetzung von 98a mit Acetylchlorid

0.080 g (0.404 mmol) 98a in 0.4 ml $CDCl_3$ wurden mit 0.035 ml
(0.039 g = 0.50 mmol) Acetylchlorid versetzt. Nach 5 min wurden
0.06 ml (0.04 g = 0.4 mmol) Triethylamin zugegeben. Die Lösung
kochte, schwarzbrauner Niederschlag fiel aus. Die dunkelbraune
Lösung wurde NMR-spektroskopisch untersucht.

^{31}P -NMR($CDCl_3$): $\delta = 112.1$ (98e).

Versuch 136: Umsetzung von 99a mit Acetylchlorid zu 99d

0.125 g (0.525 mmol) 99a in 0.4 ml CH_2Cl_2 wurden mit 0.04 ml
(0.04 g = 0.51 mmol) Acetylchlorid versetzt. Nach 5 min wurden
0.08 ml (0.06 g = 0.59 mmol) Triethylamin innerhalb 5 min
zugegeben. Die Lösung kochte dabei. Nach Abkühlen sammelte sich
auf der orangegelben Lösung fast farbloser Festkörper.

$^{31}P\{^1H\}$ -NMR(CH_2Cl_2 , 20 min): $\delta = 113.2$ (99d).

Versuch 137: 2:1-Umsetzung von 96a mit Quadratsäurechlorid

Nach Einwiegen von 0.1309 g (1.523 mmol) 96a und 0.1277 g (0.846 mmol) Quadratsäurechlorid in ein NMR-Rohr erwärmte sich dieses leicht und die beiden Feststoffe zerflossen etwas. Nach Zugabe von 2.0 ml Methylenchlorid entstand eine klare, schmutziggelbe Lösung.

$^{31}\text{P-NMR}(\text{CH}_2\text{Cl}_2)$: $\delta = 113.1$ (dd, $^2J_{\text{PH}} = 45.6$ und 39.6 Hz; 96r), 111.9 (dd, $^2J_{\text{PH}} = 45.7$ und 40.3 Hz; 96p), 93.0 (t, $^2J_{\text{PH}} = 37.8$ Hz; 101a).

Bei Zugabe von 0.15 g (1.50 mmol) Triethylamin zur Reaktionslösung wurde diese heiß und schwarzbraun. Im $^{31}\text{P-NMR}$ -Spektrum war nur das Signal von 96p auszumachen: $\delta = 111.6$.

Nach Abziehen des LM wurde der verbliebene Rückstand in CDCl_3 aufgenommen. Dabei fand teilweise Hydrolyse von 96p zu 96r und 96a statt.

$^{31}\text{P-NMR}(\text{CDCl}_3)$: $\delta = 117.1$ (dd, $^2J_{\text{PH}} = 45.6$ und 39.6 Hz; 16%, 96r), 114.0 (dd, $^2J_{\text{PH}} = 46.1$ und 39.5 Hz; 49%, 96p), 90.3 (t, $^2J_{\text{PH}} = 42.3$ Hz; 35%, 101a). - $^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3)$: 96r: $\delta = 10.31$ (dd, $^2J_{\text{PH}} = 39.4$, $^4J_{\text{HH}} = 0.7$ Hz; 5-H), δ und Kopplung von 3-H nicht entnehmbar. - $^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3)$: 101a: $\delta = 9.34$ (d, breit, $^2J_{\text{PH}} = 38.1$ Hz; 3,5-H). - $^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3)$: 96p: $\delta = 9.09$ (d, $^2J_{\text{PH}} = 46.3$ Hz; 3-H), 8.86 (d, $^2J_{\text{PH}} = 41.9$ Hz; 5-H).

Nach 14 d bei RT tauchte in der Reaktionslösung 96a auf.

$^{31}\text{P-NMR}(\text{CDCl}_3)$: $\delta = 115.4$ (22%, 96r), 112.2 (36%, 96a), 93.3 (8%, 101a), 88.8 (34%, 96a).

Versuch 138: 2:1-Umsetzung von 96a mit Oxalylchlorid

0.49 g (5.70 mmol) 96a in 20 ml Benzol wurden mit 0.24 ml (0.35 g = 2.76 mmol) Oxalylchlorid versetzt. Dabei erwärmte sich die Reaktionslösung und weißer Niederschlag von 101a fiel aus.

³¹P-NMR der Reaktionslösung: $\delta = 119.9$ (dd, $^2J_{PH} = 46.6$ und 38.1 Hz; 50p), 114.7 (dd, $^2J_{PH} = 46.4$ und 38.4 Hz; 96q).

Intensitätsverhältnisse nach 15 min: 100:167, nach 3 h: 100:216

Nach Zugabe von weiteren 0.02 ml (0.03 g = 0.24 mmol) Oxalylchlorid änderte sich das Intensitätsverhältnis zu 100:182. Nach Abziehen des LM im HV wurde der cremefarbene Rückstand, der nur noch aus 96q bestand, getrocknet.

Ausbeute: 0.47 g (75.3%). - Schmp. 123 - 124°C.

³¹P-NMR(CDCl₃): $\delta = 116.8$ (dd, $^2J_{PH} = 46.9$ und 38.6 Hz). -

¹H-NMR(CDCl₃): $\delta = 9.59$ (dd, $^2J_{PH} = 38.67$, $^4J_{HH} = 0.88$ Hz; 2 H, 5-H), 8.69 (dd, $^2J_{PH} = 46.59$, $^4J_{HH} = 0.59$ Hz; 2 H,

3-H). - ¹³C{¹H}-NMR(CDCl₃): $\delta = 165.9$ (d, $^1J_{PC} = 69.8$ Hz; C-3), 156.7 (d, $^1J_{PC} = 54.6$ Hz; C-5), 156.4 (s; C=O).

C₆H₄N₄O₂P₂ (226.1)

ber.	C 31.87	H 1.78	N 24.78
------	---------	--------	---------

gef.	C 32.96	H 2.19	N 24.19
------	---------	--------	---------

Versuch 139: Umsetzung von 96a mit Toluolsulfonsäurechlorid

zu 96v

In einem NMR-Rohr wurden 0.051 g (0.593 mmol) 96a, 0.113 g (0.593 mmol) Toluolsulfonsäurechlorid und 1.8 ml Methylenchlorid vereinigt. Unter Erwärmung waren laut ³¹P-NMR-Spektrum 101a und 96v entstanden.

^{31}P -NMR(CH_2Cl_2): $\delta = 104.2$ (dd, $^2J_{\text{PH}} = 47.3$ und 39.7 Hz; 96v), 90.1 (t, $^2J_{\text{PH}} = 40.9$ Hz; 101a).

Versuch 140: Umsetzung von 98a mit Phosphortrichlorid zu 98d

0.0598 g (0.383 mmol) 98a, 0.03 ml (0.05 g = 0.36 mmol) PCl_3 und 0.3 ml Toluol wurden in einem 5 mm NMR-Rohr vereinigt und 7 h auf $70 - 80$ °C erhitzt. Laut ^{31}P -NMR-Spektrum blieb 98a dabei unverändert. Nach Zugabe einiger Tropfen NEt_3 wurde die zuvor farblose Lösung mittelgelb und verdickte zu einem Gel (durch entstandenes HNEt_3Cl). Im ^{31}P -NMR-Spektrum lag noch nicht abreagiertes PCl_3 vor, 98a war verschwunden; zwei neue Signale tauchten auf, die Verbindung 98d zugeordnet wurden.

^{31}P -NMR(Toluol): 98d (37%): $\delta = 151.2$ (s; PCl_2^-), 100.2 (s; Diazaphosphol-P). - PCl_3 (63%): $\delta = 219.9$.

Versuch 141: Umsetzung von 96a mit Acetondiethylacetal

0.59 g (6.86 mmol) 96a, 0.01 g p-Toluolsulfonsäure und 0.55 ml (0.45 g = 3.40 mmol) Acetondiethylacetal wurden in einem Kolben vereinigt und nach Aufsetzen einer Destillationsbrücke auf das Reaktionsgefäß auf 110°C erhitzt. Für die NMR-Proben wurde n-Hexan auf den Destillationsrückstand gegeben, das nach der Messung wieder von der Probe abdestilliert wurde.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR(n-Hexan, 3 h/ 110°C): $\delta = 97.0$ (13%, 96f), 93.4 (42%, 96g), 85.6 (45%, 96a).

Nach 5 h Erhitzen wurde der Destillationsrückstand in CDCl_3

aufgenommen. Er enthielt laut ^{31}P -NMR-Spektrum 96f (29%), 96g (11%) und 96a (60%).

96f: ^{31}P -NMR(CDCl_3): $\delta = 97.2$. - ^1H -NMR(CDCl_3): $\delta = 8.63$ (d, verbreitert, $^1J_{\text{PH}} = 47.5$ Hz; 2 H, 3-H), 8.44 (dd, $^2J_{\text{PH}} = 39.1$, $^4J_{\text{PH}} = 0.9$ Hz; 2 H, 5-H), 2.35 (s; 6 H, Me). - 96g: ^{31}P -NMR(CDCl_3): $\delta = 93.6$. - ^1H -NMR(CDCl_3): $\delta = 8.82$ (dd, $^2J_{\text{PH}} = 40.7$, $^4J_{\text{PH}} = 1.0$ Hz; 2 H, 5-H), 3-H nicht auszuwerten; 3.21 (q, $^3J_{\text{HH}} = 7.0$ Hz; 2 H, OCH_2); 1.79 (s; 6 H, Me); 1.12 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7.0$ Hz; 3 H, CH_2CH_3).

96a: ^{31}P -NMR(CDCl_3): $\delta = 86.1$. - ^1H -NMR(CDCl_3): $\delta = 12.66$ (s, breit; NH), 8.73 (d, verbreitert, $^3J_{\text{PH}} = 43.8$ Hz; 2 H, 3,5-H).

Der Rückstand wurde bei $50^\circ\text{C}/0.02$ Torr sublimiert. Nach Absublimieren von 96a erhielt man 96f.

^1H -NMR(CDCl_3): $\delta = 8.67$ (d, verbreitert, $^2J_{\text{PH}} = 47.5$ Hz; 2 H, 3-H), 8.45 (dd, $^2J_{\text{PH}} = 39.3$, $^4J_{\text{HH}} = 0.9$ Hz; 2 H, 5-H), 2.39 (s; 6 H, Me).

Versuch 142: Umsetzung von 96a mit Dimethylformamid-dimethyl-acetal

0.49 g (5.70 mmol) 96a wurden in 8.0 ml Toluol suspendiert. Nach Zugabe von 0.38 ml (0.34 g = 2.85 mmol) DMF-Acetal löste sich der Niederschlag aus 96a. Nach Aufsetzen einer Destillationsbrücke auf den Reaktionskolben wurde die leicht gelbe Lösung 4 h auf 90°C erhitzt.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (Toluol): $\delta = 93.1$ (57%, 96h), 83.9 (43%, 96a).

Das LM wurde abdestilliert und der gelbe flüssige Rückstand in CDCl_3 aufgenommen.

96b (27%): $^{31}\text{P-NMR}(\text{CDCl}_3)$: $\delta = 93.3$ (dd, $^2J_{\text{PH}} = 47.5$ und 40.0 Hz). - $^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3)$: $\delta = 8.22$ (d, $^2J_{\text{PH}} = 47.5$ Hz; 1 H, 3-H), 8.04 (d, $^2J_{\text{PH}} = 39.8$ Hz; 1 H, 5-H), 96a (73%): $^{31}\text{P-NMR}(\text{CDCl}_3)$: $\delta = 84.2$ (t, $^2J_{\text{PH}} = 44.4$ Hz). - $^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3)$: $\delta = 13.64$ (s; 1 H, NH), 8.38 (d, $^2J_{\text{PH}} = 44.5$ Hz; 2 H, 3/5-H).

Versuch 143: Umsetzung von 96a und Tris(trimethylsilyl)phosphan zu 96t

In einem 5mm NMR-Rohr wurden 0.032 g (0.372 mmol) 96a, gelöst in 0.4 ml Methylenchlorid, mit 0.2 ml Tris(trimethylsilyl)phosphan versetzt. Dabei erwärmte sich die Reaktionslösung, die sofort $^{31}\text{P-NMR}$ -spektroskopisch untersucht wurde. Sie enthielt als einzige Produkte 96t und Bis(trimethylsilyl)phosphan.

$^{31}\text{P-NMR}(\text{CH}_2\text{Cl}_2)$: $\delta = 92.1$ (dd, $^2J_{\text{PH}} = 49.5$ und 42.0 Hz; 96t), -234.6 ($\text{HP}(\text{SiMe}_3)_2$). - $^1\text{H-NMR}(\text{CH}_2\text{Cl}_2)$: $\delta = 8.90$ (d, $^2J_{\text{PH}} = 42.5$ Hz; 5-H), 8.86 (d, $^2J_{\text{PH}} = 48.6$ Hz; 3-H), 0.25 (s; NSiMe_3).

Versuch 144: Umsetzung von 96a mit p-Nitrobenzoylchlorid

Zu 0.060 g (0.697 mmol) 96a in 2.0 ml Methylenchlorid wurden 0.129 g (0.695 mmol) p-Nitrobenzoylchlorid gegeben. Die gelbe Reaktionslösung wurde NMR-spektroskopisch untersucht.

$^{31}\text{P-NMR}(\text{CH}_2\text{Cl}_2)$: $\delta = 108.0$ (dd, $^2J_{\text{PH}} = 46.6$ und 39.7 Hz). $^1\text{H-NMR}(\text{CD}_2\text{Cl}_2)$: $\delta = 9.76$ (dd, $^2J_{\text{PH}} = 39.7$, $^4J_{\text{PH}} = 1.1$ Hz; 1 H, 5-H), 8.85 (dd, $^2J_{\text{PH}} = 47.5$, $^4J_{\text{PH}} = 0.9$ Hz; 1 H, 3-H), $8.42 - 8.16$ (AA'BB'-System, nicht ausgewertet; 4 H, Aromaten-H).
Eine Probe 96n in CH_2Cl_2 wurde mit Wasser gesättigt. Laut $^{31}\text{P-NMR}$ -Spektrum war 96n nach 6 d bei RT zu $3/4$ zu 96a abhydrolysiert.

Versuch 145: Umsetzung von 96a mit HCl

In eine Lösung von 0.1442 g (1.676 mmol) 96a in 1.5 ml CH_2Cl_2 wurde 5 min lang HCl-Gas, über konzentrierte Schwefelsäure getrocknet, eingeleitet. Die Reaktionslösung erwärmte sich dabei; weißer Niederschlag an 101a fiel aus.

$^{31}\text{P-NMR}(\text{CH}_2\text{Cl}_2, 1 \text{ h, RT})$: $\delta = 93.6$ (t, $^2J_{\text{PH}} = 37.5$ Hz).

Nach Abziehen von überschüssigem HCl und dem LM verblieb ein weißer, hygroskopischer Rückstand an 101a.

Ausbeute: 0.14 g (70%). - Schmp. $113 - 114^\circ\text{C}$.

$^1\text{H-NMR}(\text{CD}_3\text{OD})$: $\delta = 9.33$ (d, $^2J_{\text{PH}} = 39.6$ Hz; 2 H, 3/5-H), 6.39 (s; 2 H, NH). - $^{13}\text{C-NMR}(\text{CD}_3\text{OD})$: $\delta = 162.1$ (ddd, $^1J_{\text{CH}} = 186.7$, $^1J_{\text{PC}} = 66.9$, $^3J_{\text{CH}} = 5.5$ Hz).

$\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2\text{N}_2\text{P}$ (122.5)

ber.	C 19.61	H 3.29	N 22.87
gef.	C 21.16	H 3.53	N 23.25

Versuch 146: Umsetzung von 96a mit konzentrierter Schwefelsäure

0.0399 g (0.464 mmol) 96a in 1.0 ml CH_2Cl_2 wurde mit 1.0 ml konz. Schwefelsäure versetzt. Dabei bildeten sich zwei Phasen aus, die beide als einziges phosphorhaltiges Produkt 101a enthielten.

^{31}P -NMR(CH_2Cl_2): $\delta = 97.7$ (t, $^2J_{\text{PH}} = 36.1$ Hz).

^{31}P -NMR(H_2SO_4): $\delta = 97.6$.

Versuch 147: Umsetzung von 96c mit HCl

In eine Lösung von 0.0491 g (0.303 mmol) 96c in 0.4 ml Toluol wurde 5 min lang HCl-Gas (über konz. Schwefelsäure getrocknet) eingeleitet. Die Lösung erwärmte sich dabei; weißer Niederschlag an 105a fiel aus.

^{31}P { ^1H }-NMR(Toluol): $\delta = 98.5$.

Versuch 148: Umsetzung von 96c mit Tetrafluoroborsäure

0.0211 g (0.130 mmol) 96c in 0.3 ml Ether wurden mit 0.03 ml (0.16 mmol) 54%iger Tetrafluoroborsäure in Ether versetzt, wobei 96c zu 105a protoniert wurde. Die Reaktionslösung wurde NMR-spektroskopisch untersucht.

^{31}P -NMR(Et_2O): $\delta = 102.4$ (t, $^2J_{\text{PH}} = 35.4$ Hz). - ^1H -NMR(Et_2O): $\delta = 9.31$ ($^2J_{\text{PH}} = 35.2$ Hz; 2 H, 3,5-H), 7.53 (s; 5 H, Aromaten-H).

Versuch 149: 96c und Essigsäure

0.0237 g (0.146 mmol) 96c wurde in 0.4 ml Eisessig gelöst und 2d bei RT stengelassen. Laut ^{31}P -NMR lag 96c danach unverändert vor.

^{31}P -NMR($\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$): 96c: $\delta = 98.3$ (dd, $^2J_{\text{PH}} = 46.8$ und 39.4 Hz).

Versuch 150: 99b und Tetrafluoroborsäure

0.0200 g (0.079 mmol) 99b in 0.3 ml Ether wurden mit 0.04 ml (0.21 mmol) 54%iger Tetrafluoroborsäure in Ether versetzt. Es bildeten sich zwei Phasen, die sich bei Zugabe von MeCN auflösten. Die Reaktionslösung enthielt laut ^{31}P -NMR nur unverändertes 99b mit $\delta = 87.6$.

Versuch 151: 96b und Methyljodid

0.0362 g (0.362 mmol) 96b in 0.4 ml CDCl_3 wurden mit 0.02 ml (0.32 mmol) Methyljodid versetzt. Nach 11 d bei RT hatte sich laut ^{31}P -NMR 1/5 von 96b zu 104I umgesetzt.

^{31}P -NMR(CDCl_3): $\delta = 90.2$ (79%, 96b), 85.6 (21%, 104I).

Versuch 152: 96b und Trimethyloxoniumtetrafluoroborat

0.09 g (0.90 mmol) 96b in 20 ml CH_2Cl_2 wurden mit 0.13 g (0.88 mmol) MeO_3BF_4 versetzt, wobei leichte Gasentwicklung

erfolgte und viel weißer Niederschlag ausfiel. Nach 15 h Rühren bei RT wurde das LM entfernt. Der ölige Rückstand wurde ^{31}P -NMR-spektroskopisch untersucht.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR(CD_3CN): $\delta = 96.9$ (96b, 8%), 86.3 (104BF₄, 92%).

Um die restliche Ausgangsverbindung 96b zu entfernen, wurde der ölige Rückstand 12 h mit Ether gerührt. Der danach ausgefallene flockige weiße Niederschlag wurde vom Ether abgefrittet und im HV getrocknet.

Ausbeute: 0.07 g (39%) 104BF₄.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR(CD_3CN): $\delta = 86.3$. - ^1H -NMR(CD_3CN): $\delta = 9.14$ (d, $^2J_{\text{PH}} = 35.8$ Hz; 2 H, 3,5-H), 4.24 (s; 6 H, CH_3).

Versuch 153: 99b und Trimethyloxoniumtetrafluoroborat

0.51 g (2.02 mmol) 99b und 0.30 g (2.03 mmol) MeO_3BF_4 wurden in 20 ml CH_2Cl_2 gelöst. Es trat keine Gasentwicklung auf. Nach Abziehen des LM wurde ein Teil des gelben Rückstands in CDCl_3 und ein Teil in CD_3CN gelöst. In den NMR-Spektren war nur die Ausgangsverbindung 99b auszumachen.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR(CD_3CN): $\delta = 87.6$. - $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR(CDCl_3): $\delta = 89.9$. - ^1H -NMR(CD_3CN): $\delta = 7.93 - 7.53$ (m; 10 H, Aromaten-H), 4.10 (d, $^4J_{\text{PH}} = 1.8$ Hz; 3 H, NMe). - ^1H -NMR(CDCl_3): $\delta = 7.94$ (m; 10 H, Aromaten-H), 4.07 (s; 3 H, NMe).

Versuch 154: Umsetzung von 96c mit Dimethylsulfat zu 105b

Zu 0.0299 g (0.18 mmol) 96c in 0.4 ml CDCl_3 wurden 0.017 ml (0.02 g = 0.16 mmol) DMS gegeben. Die farblose klare Lösung wurde 50 h auf 60 °C erhitzt. Das Reaktionsgemisch hatte laut ^{31}P -NMR-Spektrum zur Hälfte abreagiert. Das verwendete DMS war vermutlich schwefelsäurehaltig.

^{31}P -NMR(CDCl_3): δ = 99.3 (dd, $^2J_{\text{PH}}$ = 47.2, $^2J_{\text{PH}}$ = 39.3 Hz; 96c, 54%), 92.1 (t, $^2J_{\text{PH}}$ = 35.4 Hz; 105b, 33%), 91.5 (t, breit, 34.8 Hz; 105a, 13%). - ^1H -NMR(CDCl_3): 96c: δ = 8.99 (dd, $^2J_{\text{PH}}$ = 39.3, $^4J_{\text{PH}}$ = 0.9 Hz; 1 H, 5-H), 8.85 (d, $^2J_{\text{PH}}$ = 46.6 Hz; 1 H, 3-H), 7.68 (s; 5 H, Aromaten-H). - 105b: δ = 9.13 (dd, $^2J_{\text{PH}}$ = 35.1, $^4J_{\text{PH}}$ = 1.5 Hz; 1 H, 3/5-H), 7.80 - 7.27 (m; 5 H, Aromaten-H), 4.19 (s; 3 H, CH_3). - 105a: δ = 9.99 (s, verbreitert; 1 H, NH), 9.70 (dd, $^2J_{\text{PH}}$ = 36.0 Hz, $^4J_{\text{PH}}$ = 0.8 Hz; 1 H, 3,5-H), 7.80 - 7.27 (m; 5-H, Aromaten-H).

Versuch 155: Umsetzung von 96a mit BF_3

In eine Lösung von 0.0353 g (0.410 mmol) 96a in 0.4 ml CDCl_3 wurde 5 min lang mittels Spritzennadel BF_3 , über konz. Schwefelsäure getrocknet, eingeleitet. Die farblose Lösung wurde danach NMR-spektroskopisch untersucht.

^{31}P -NMR(CDCl_3): δ = 97.0 (pseudo-t, $^2J_{\text{PH}}$ = 39.1 und 37.5 Hz; 101b, 87%), 96.3 (t, $^2J_{\text{PH}}$ = 36.4 Hz; 13%). - $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR(CDCl_3): δ = -0.3 ($\Delta_{1/2}$ = 38 Hz). - ^1H -NMR(CDCl_3): δ = 9.03 (d, $^2J_{\text{PH}}$ = 40.0 Hz; 1 H, 3-H), 8.99 (d, $^2J_{\text{PH}}$ = 36.6 Hz; 1 H, 5-H);

$\delta = 9.19$ (d, $^2J_{\text{PH}} = 36.9$ Hz; 1 H, 5-H), 8.91 (breites d, $^2J_{\text{PH}} = 37.3$ Hz; 1 H, 3-H).

Versuch 156: Umsetzung von 96c mit Bortrifluorid zu 105b

In eine Lösung von 0.0632 g (0.390 mmol) 96c in 0.4 ml CDCl_3 wurde 5 min lang mittels Spritzenadel BF_3 , über konz. Schwefelsäure getrocknet, eingeleitet. Die Probe wurde danach NMR-spektroskopisch untersucht.

$^{31}\text{P-NMR}(\text{CDCl}_3)$: $\delta = 88.7$ (pseudo-t, $^2J_{\text{PH}} = 40.2$, $^2J_{\text{PH}} = 35.6$ Hz). - $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}(\text{CDCl}_3)$: $\delta = 0.2$ ($\Delta_{1/2} = 38$ Hz). - $^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3)$: $\delta = 9.26$ (dd, $^2J_{\text{PH}} = 39.56$, $^4J_{\text{HH}} = 1.22$ Hz; 1 H, 3-H), 8.83 (dd, $^2J_{\text{PH}} = 35.88$, $^4J_{\text{HH}} = 1.22$ Hz; 1 H, 5-H), 7.53 (s; 5 H, Ph-Ring).

Versuch 157: Umsetzung von 96c mit Aluminiumchlorid zu 105d

Die Reaktionslösung von 0.0494 g (0.305 mmol) 96c, 0.0446 g (0.335 mmol) Aluminiumchlorid und 0.4 ml CH_2Cl_2 wurde ^{31}P -NMR-spektroskopisch untersucht.

$^{31}\text{P-NMR}(\text{CH}_2\text{Cl}_2)$: $\delta = 105.4$ (dd, $^2J_{\text{PH}} = 43.0$, $^2J_{\text{PH}} = 37.5$ Hz; 13%, 105d), 99.3 (m; 40%), 96.1 (27%, 96c).

Versuch 158: Umsetzung von 96c mit Deuteroacetonitril und Kalium-
t-butylat

0.0877 g (0.54 mmol) 96c und 0.061 g (0.54 mmol) KO-t-Bu in
0.4 ml CD_3CN wurden ^{31}P -NMR-spektroskopisch untersucht.

^{31}P -NMR(CD_3CN): $\delta = 97.0$ (dd, $^2J_{\text{PH}(3)} = 47.7$, $^2J_{\text{PH}(5)} = 39.4$ Hz;
96c); 96.4 (dt, $^2J_{\text{PH}(3)} = 47.7$, $^2J_{\text{PD}(5)} = 5.9$ Hz; d_1 -96c); 95.9
(tt, $^2J_{\text{PD}(3)} = 7.2$, $^2J_{\text{PD}(5)} = 5.9$ Hz; d_2 -96c);

Intensitätsverteilung nach 1 bzw. 7 d: 5/81/14 bzw. 4/58/38.

^{13}C -NMR des als Reaktionslösung dienenden Acetonitrils nach 6 d:
 $\delta = 1.31$ (sept, $^1J_{\text{CD}} = 20.8$ Hz; CD_3CN); 1.46 (quin, $^1J_{\text{CD}} = 20.8$
Hz; CHD_2CN); 1.61 (t, $^1J_{\text{CD}} = 20.8$ Hz; CH_2DCN); Intensitäts-
verteilung etwa 100/10/1.

Versuch 159: 96c und d_4 -Methanol

0.0543 g (0.335 mmol) 96c in 0.4 ml CD_3OD wurden 6 h auf 60°C
erhitzt. Laut ^{31}P -NMR-Spektrum lag 96c unverändert vor. Nach
Zugabe von 0.0422 g (0.394 mmol) KO-t-Bu wurde die Lösung
mehrmals im Abstand von einigen Tagen ^{31}P -NMR-spektroskopisch
untersucht.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CD_3OD , RT, 10 min): $\delta = 98.3$ (96b, 8%), 97.7 (t,
 $^2J_{\text{PD}} = 5.8$ Hz; d_1 -96c, 89%), 45.7 (120, 13%). - ^{31}P -NMR
(CD_3OD , RT, 5 h): $\delta = 96.4$ (dt, $^2J_{\text{PH}} = 47.7$, $^2J_{\text{PD}} = 6.2$ Hz;
 d_1 -96c, 86%), 44.4 (dt, $^2J_{\text{PH}} = 40.3$, $^2J_{\text{PD}} = 6.0$ Hz; 120, 14%).
- $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CD_3OD , RT, 8 d): $\delta = 97.6$ (t, $^2J_{\text{PD}} = 5.8$ Hz;
 d_1 -96c, 88%), 45.7 (120, 16%), 21.2 (6%).

Versuch 160: Umsetzung von 96b mit n-Butyllithium und Methyl-
iodid zu 107

Zu 0.58 g (5.80 mmol) 96b in 12 ml THF wurden bei -78°C innerhalb 1.5 h 3.7 ml (6.1 mmol) 1.65 M nBuLi-Lösung in Hexan getropft. Die dabei entstandene gelbe Suspension wurde nach 12 h bei -78°C mit 0.38 ml (6.09 mmol) Methyljodid innerhalb 1 h versetzt; nach weiteren 12 h bei -78°C wurde die Reaktionslösung aufgetaut. Danach wurde bei Raumdruck das LM abdestilliert. Aus dem Rückstand destillierte 107 bei $62^{\circ}\text{C}/15$ Torr.

Ausbeute: 1. Fraktion: 0.23 g (besteht wegen ähnlicher Siedepunkte laut ^{31}P -NMR aus 1:1-Gemisch von 96b und 107).

2. Fraktion: 0.26 g (39%) 107; farblose Flüssigkeit von durchdringendem penetranten Geruch.

^{31}P -NMR(CDCl_3): $\delta = 94.4$ (dq, $^2J_{\text{PH}} = 46.9$, $^3J_{\text{PH}} = 9.9$ Hz).

^1H -NMR(CDCl_3): $\delta = 8.44$ (d, $^2J_{\text{PH}} = 46.9$ Hz; 1 H, 3-H), 3.94 (s; 3 H, 1-Me), 2.53 (d, $^3J_{\text{PH}} = 10.0$ Hz; 3 H, 5-Me). - $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR(CDCl_3): $\delta = 168.9$ (d, $^1J_{\text{PC}} = 51.3$ Hz; C-5), 162.8 (d, $^1J_{\text{PC}} = 60.3$ Hz; C-3), 37.3 (s; 1-Me), 14.5 (d, $^2J_{\text{PC}} = 22.7$ Hz; 5-Me).

^{13}C -NMR(CDCl_3): $\delta = 168.9$ (dm, $^1J_{\text{PC}} = 51.3$ Hz, m nicht ausgewertet; C-5), 162.8 (dd, $^1J_{\text{PH}} = 181.1$, $^1J_{\text{PC}} = 60.3$ Hz; C-3), 37.3 (qd, $^1J_{\text{CH}} = 140.5$, $^3J_{\text{PC}} = 1.7$ Hz; 1-Me), 14.5 (qd, $^1J_{\text{CH}} = 129.2$, $^2J_{\text{PC}} = 22.7$ Hz; 5-Me).

Versuch 161: Umsetzung von 96b mit nButyllithium und Dimethylbor-
bromid zu 108

Zu 1.20 g (11.99 mmol) 96b in 20 ml THF wurden bei -78°C 7.27 ml

1.65 M nBuLi/Hexan-Lösung in 8 ml Hexan innerhalb 1.5 h zuge-
tropft. Die entstandene gelbe Lösung wurde 12 h bei -78°C aufbe-
wahrt; anschließend wurden bei derselben Temperatur 1.44 g
(11.92 mmol) Dimethylbörbromid in 9 ml Hexan innerhalb 1.5 h zuge-
tropft, wobei aus der nunmehr rotbraunen Lösung Niederschlag
ausfiel. Nach weiteren 12 h bei -78°C wurde das Reaktionsgemisch
innerhalb 3 h auf RT gebracht und NMR-spektroskopisch untersucht.
 ^{31}P -NMR(THF/Hexan): $\delta = 103.7$ (d, breit, $^1J_{\text{PH}} = 36.4$ Hz; 34%,
108), 89.8 (dd, $^1J_{\text{PH}} = 48.3$ und 40.3 Hz; 66%, 96b). - $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -
NMR(THF/Hexan): $\delta = 52.8$ ($\Delta_{1/2} = 130$ Hz; 5-BMe₂).

Versuch 162: Oxidation von 96a mit Wasserstoffperoxid

0.0307 g (0.357 mmol) 96a in einem 5mm NMR-Rohr wurden mit 0.4 ml
30%iger Wasserstoffperoxid-Lösung versetzt. Das LM kochte etwa
5 min; danach war eine blaßgelbe Lösung mit wenig hellem Nieder-
schlag entstanden. Laut ^{31}P - NMR-Spektrum enthielt die Lösung
kein 96a mehr.

^{31}P -NMR(H₂O): $\delta = 45.1$ (dt, $^2J_{\text{PH}} = 38.0$, $^2J_{\text{PH}} = 10.2$ Hz; 41%,
109), 15.5 (m; 14%), 13.6 (m; 14%), 1.4 (s; 31%, H₃PO₄).

Versuch 163: Oxidation von 99b mit Wasserstoffperoxid

0.0647 g (0.256 mmol) 99b in 0.4 ml EtOH wurde mit 0.2 ml 30%iger
Wasserstoffperoxid-Lösung versetzt. Dabei fiel heller Nieder-

schlag aus. Nach 2 d bei RT hatte sich der Niederschlag größtenteils gelöst. Laut ^{31}P -NMR-Spektrum befand sich kein 99b mehr in Lösung.

^{31}P -NMR(EtOH): $\delta = 55.2$ (s, verbreitert, 121).

Versuch 164: Umsetzung von 96c mit Brom

Zu 0.0384 g (0.237 mmol) 96c in 0.3 ml CDCl_3 wurden 0.23 ml (0.23 mmol) 1.02 M Bromlösung in CDCl_3 gegeben. Die hellbraune Reaktionslösung wurde ^{31}P -NMR-spektroskopisch untersucht.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3 , 15 min): $\delta = 99.7$ (96c, 41%) 26.3 (122, 59%).

^{31}P -NMR(CDCl_3 , 2d): $\delta = 228.5$ (s; 25%, PBr_3), 99.8 (dd, $^2J_{\text{PH}} = 43.9$ und 38.4 Hz; 96c, 75%).

Nach Zugabe von weiteren 0.23 ml 1.02 M Bromlösung in CDCl_3 erhielt man eine schwarzbraune Reaktionslösung.

^{31}P -NMR(CDCl_3): $\delta = 228.9$ (PBr_3 , 89%), 100.4 (11%, 96c).

Versuch 165: 96c und Iod

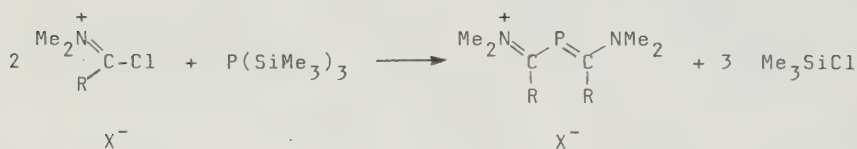
Die Zugabe von 0.0894 g (0.352 mmol) Iod zu 0.0545 g (0.336 mmol) 96c in 0.4 ml CDCl_3 ergab eine zuerst violette, dann rotbraune Reaktionslösung, die auch nach 2 h Erhitzen auf 60°C nur das ^{31}P -NMR-Signal der Ausgangsverbindung 96c bei $\delta = 98.3$ zeigte.

D. Z U S A M M E N F A S S U N G

2-Phosphaallylsalze

Darstellung

2-Phosphaallylkationen vertreten den Phosphor in der Klasse der 2-Heteroallylkationen, die zum jetzigen Zeitpunkt noch Stickstoff und Arsen umfasst. Von diesen, zu den Heteromethincyaninen gehörenden Kationen waren bislang nur einzelne Sonderfälle bekannt. Einfache Vertreter werden durch Umsetzung von Chlorformamidinium- und Chlormethyleniminiumsalzen mit Tris(trimethylsilyl)phosphan allgemein zugänglich.



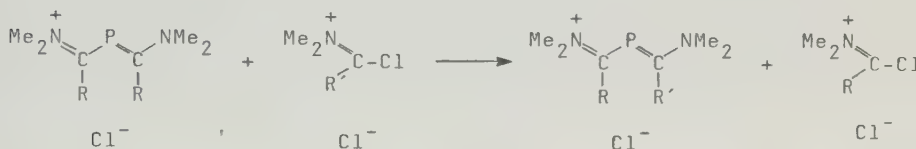
R = H, tBu, cHex, (C₆H₄)/2,
Ph, p-MeO-C₆H₄, p-NO₂-C₆H₄
NMe₂, SMe

statt NMe₂(R)C: (CH₂NMe)₂C,
NMePh(Ph)C,
NPh₂(Ph)C,
(Me₂N-C₆H₄)₂C

X = Cl, ClO₄, BF₄, BPh₄, I

Auch eine Synthese aus Chlormethyleniminiumsalzen und weißem Phosphor ist möglich, bereitet allerdings präparative Schwierigkeiten.

Unsymmetrische 2-Phosphaallylsalze können nicht aus zwei verschiedenen Chlormethyleniminiumchloriden und Tris(trimethylsilyl)-phosphan dargestellt werden; sie bilden sich aber aus symmetrischen 2-Phosphaallylsalzen und einem anderen Chlormethyleniminiumchlorid.



Eigenschaften

Die meisten 2-Phosphaallylsalze sind farbig. Die Palette reicht von cremefarben über rot bis schwarz, wobei die Gelb- und Orangetöne überwiegen. Die Absorptionsmaxima weisen die für Polymethinfarbstoffe charakteristische hohe Extinktion auf.

Bei allen 1,3-Diamino-, nicht aber bei den Tetraamino-2-phosphaallylsalzen beobachtet man eine Rotationshinderung um die CN-Bindung.

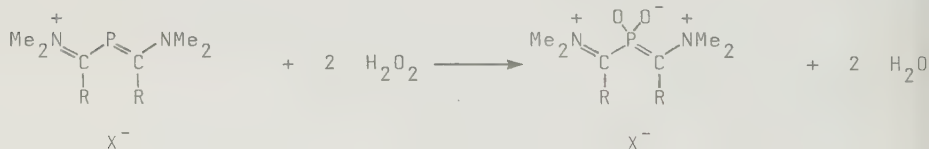
Das Tetrakis(dimethylamino)-2-phosphaallylkation (Röntgenstrukturanalyse) und die 2-Phosphaallylkationen allgemein sind im wesentlichen planar und am Phosphor gewinkelt. Die 1,3-Diamino-2-

phosphaallylsalze liegen mit größter Wahrscheinlichkeit überwiegend in *exo/exo*-Form vor. Für das 1,3-unsubstituierte 1,3-Bis-(dimethylamino)-2-phosphaallylkation konnte dies NMR-spektroskopisch nachgewiesen werden.

Reaktionen

2-Phosphaallylkationen lassen sich elektrochemisch zum Radikal und zum Teil zum Anion reduzieren.

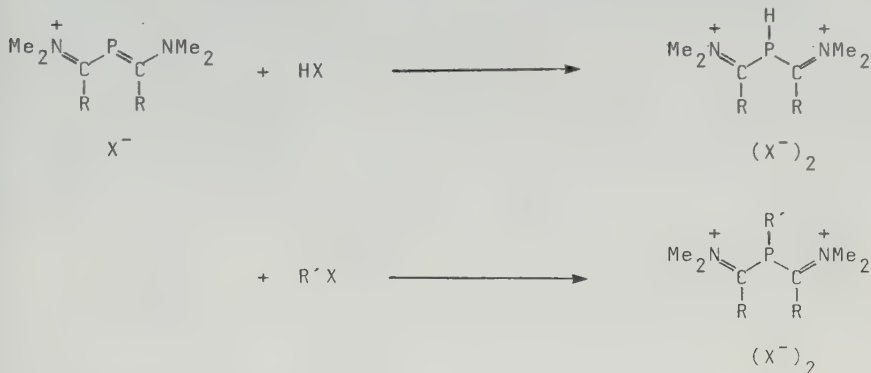
Die 2-Phosphaallylsalze sind wenig oxidationsempfindlich, können aber mit Wasserstoffperoxid und Ozon zum Dioxid oxidiert werden.



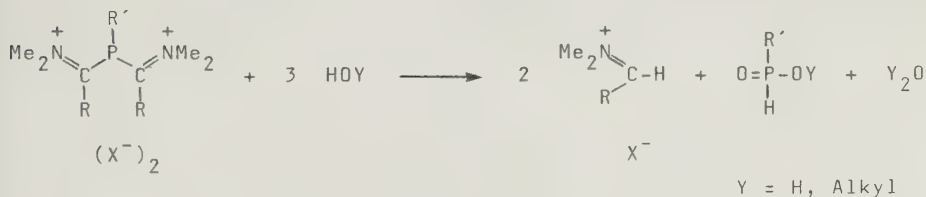
Nach seiner Röntgenstrukturanalyse ist dieses als Dicarbeniophosphinat aufzufassen.

Mit starken Säuren werden die 2-Phosphaallylsalze am Phosphor zu Dicarbeniophosphan-Dikationen protoniert. Die Alkylierung am Phosphor gelingt bei einem Tetraamino-2-phosphaallylsalz schon mit Alkylbromid oder -iodid, bei einem 1,3-Diamino-2-

phosphaallylsalz erst mit Trialkyloxoniumtetrafluorborat.

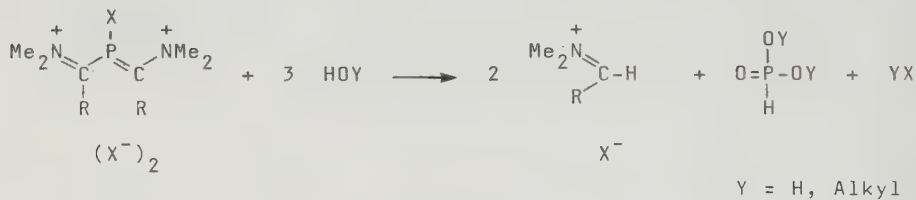
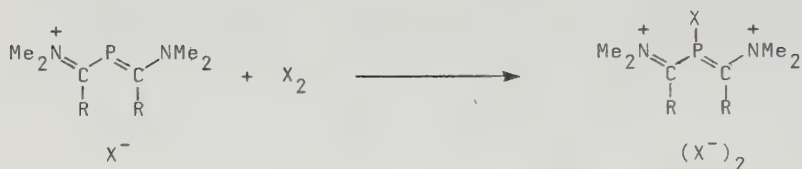


Im Bis(tetramethylamidinio)methylphosphan-Dikation (Röntgenstrukturanalyse) und den Dicarbenioalkylphosphan-Dikationen allgemein ist der Phosphor pyramidal umgeben und die CPC-Konjugation erloschen. Das Dicarbeniophosphan entspricht in seiner ^{31}P -NMR-Signallage und in seinem Verhalten einem Phosphan. Ähnlich den Halogenphosphanen wird es von Wasser zu Phosphinsäure und von Alkoholen zu Phosphinsäureestern umgesetzt.

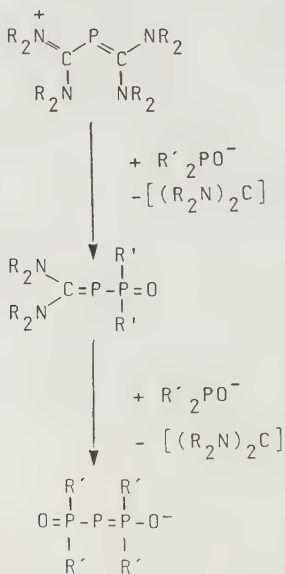


2-Phosphaallylsalze werden von Halogenen am Phosphor halogeniert. Die Dicarbeniohalogenphosphate reagieren mit Wasser oder Alkohol

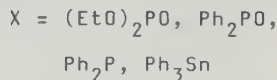
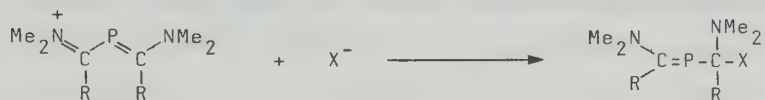
zu phosphoriger Säure oder Phosphorigsäureestern ab.



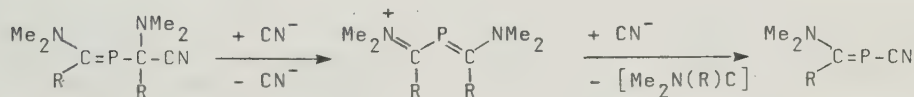
Starke Nucleophile X^- wie Phosphite verdrängen aus einem Tetraamino-2-phosphaallylkation einen oder beide Carbenreste unter Bildung von P-Phosphoryl-phosphaalkenen und Bis(phosphoryl)-phosphid-Anionen.



In 1,3-Diamino-2-phosphaallylkationen addiert sich X^- an den Kohlenstoff. Man erhält mit Phosphiten P-Phosphorylmethyl-phosphaalkene, mit Diphenylphosphid P-Phosphinylmethyl-phosphaalkene und mit Trimethylstannid P-Stannylmethyl-phosphaalkene.



Mit Tetrabutylammoniumcyanid beobachtet man beide Reaktionsweisen: Substitution am Phosphor und vorgelagerte Addition an den Kohlenstoff.



1,2,4-Diazaphosphole

Darstellung

1,2,4-Diazaphosphole waren auf den bislang zur Verfügung stehenden Synthesewegen nicht zugänglich. Sie lassen sich aus 1,3-Diamino-2-phosphaallylsalzen durch Umsetzung mit Hydrazinen darstellen. Mit Hydroxylammoniumchlorid erhält man 1,2,4-Oxazaphosphole.



R = H, cHex, tBu, Ph, 4-MeO-C₆H₄

R' = H, Me, Ph, 4-NO₂-C₆H₄,
Py, Ph₂PS



R = H, Ph

Eigenschaften

Die 1,2,4-Diazaphosphole sind farblos bis schwach gelb. Alle flüchtigen Vertreter zeichnen sich durch einen eigenartigen, unangenehmen Geruch aus.

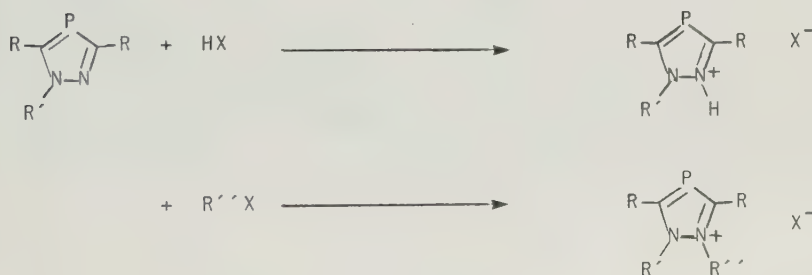
Das unsubstituierte 1,2,4-Diazaphosphol bildet farblose, leicht sublimierbare Kristalle. Im Kristall sind seine planaren

Fünfringe durch intermolekulare NH-N-Brückenbindungen zu einer dreizähligen Helix verknüpft. Auch die übrigen N-unsubstituierten 1,2,4-Diazaphosphole sind fest. In Lösung erscheinen sie aufgrund eines raschen Austauschs des N-Protons symmetrisch.

In den N-Alkyl- und N-Aryl-1,2,4-Diazaphospholen sind die 3- und 5-Position NMR-spektroskopisch in jeder Hinsicht deutlich verschieden.

Reaktionen

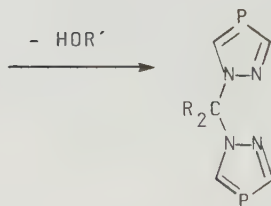
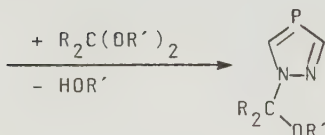
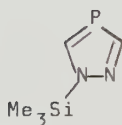
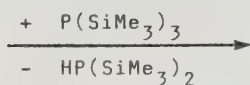
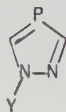
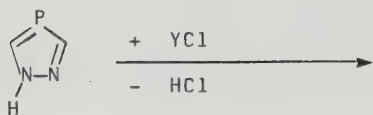
Alle dargestellten 1,2,4-Diazaphosphole sind im Vergleich zu anderen Azaphospholen bemerkenswert oxidations- und hydrolyse-stabil. Sie können am "Pyridin"-Stickstoff zum Kation protoniert und alkyliert werden.



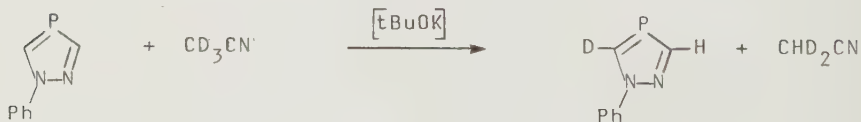
N-unsubstituierte 1,2,4-Diazaphosphole können mit wäßriger Natron-lauge zum Anion deprotoniert werden.



Für die Substitution des NH-Protons werden einige Beispiele gegeben:

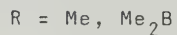
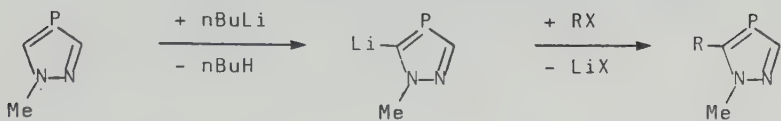


Am Beispiel des N-Phenyl-1,2,4-diazaphosphols wird gezeigt, daß der basenkatalysierte H/D-Austausch bevorzugt in 5-Position eintritt.

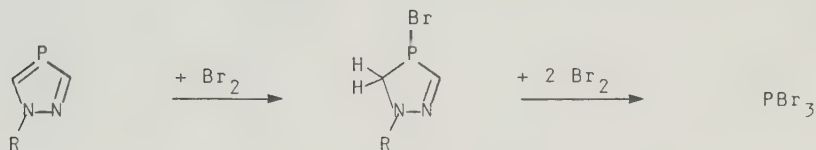
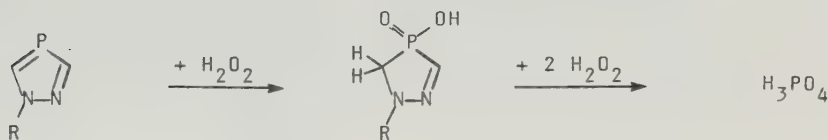


N-Methyl-1,2,4-Diazaphosphol wird von Butyllithium in 5-Position deprotoniert und kann durch Umsetzung der Lithioverbindung mit z. B. Methyljodid oder Dimethylborbromid in 5-substituierte 1,2,4-

Diazaphosphole übergeführt werden.



Die Oxidation mit Wasserstoffperoxid oder Brom führt über noch ringgeschlossene Zwischenstufen zu Phosphorsäure bzw. Phosphortribromid.



E. A N H A N G

Tabelle 68: Experimentelle Einzelheiten der Röntgenstrukturunter-
suchungen von $[\text{P}(\text{C}(\text{NMe}_2)_2)_2][\text{ClO}_4]$ 25ClO₄ und
 $[\text{MeP}(\text{C}(\text{NMe}_2)_2)_2][\text{I}_2]$ 54.^a

Gerät: Enraf-Nonius CAD-4 Diffraktometer

Strahlung: MoK_α ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$) Graphitmonochromator

Temperatur: $23 \pm 2^\circ\text{C}$

Verbindung:	<u>25ClO₄</u>	<u>54</u>
Kristallbeschreibung	gelb .20 x .25 x .33 mm	hellgelb, viel­flächig annähernd sphärisch mit einem Durchmesser von 0.25 mm
Raumgruppe	$P2_1/n$	$P2_1/n$
a, Å	6.806(1)	8.012(2)
b, Å	12.887(3)	12.164(3)
c, Å	19.256(3)	19.157(3)
β , deg.	97.99(2)	92.31(1) ^o
Z	4	4
μMoK_α , mm ⁻¹	0.345	3.49
gemessene unabhän- gige Reflexe	+h, +k, ± 1	+h, +k, ± 1
2 θ -Bereich (°)	2° - 50°	2° - 43°
Anzahl der gemes- senen Reflexe	2929	2136
beobachtete Daten ($I \geq 2\sigma_I$)	2054	1784
R	0.061	0.035
R _w	0.075	0.056

Tabelle 69: Atomkoordinaten im kristallinen $[P(C(NMe_2)_2)_2][ClO_4]$

25ClO₄.^a

Atom Typ	Koordinaten		
	10 ⁴ x	10 ⁴ y	10 ⁴ z
C1	3690(2)	4899(1)	6782.4(7)
P	2423(2)	8732.6(9)	5163.6(6)
O1	3924(6)	3800(3)	6774(2)
O2	2478(12)	5190(4)	6199(3)
O3	2926(12)	5226(5)	7360(3)
O4	5474(9)	5361(5)	6757(5)
N1	2164(5)	7293(3)	4059(2)
N2	2640(5)	9003(3)	3803(2)
N3	1194(5)	7657(3)	6215(2)
N4	-935(5)	7474(3)	5184(2)
C1	2336(5)	8287(3)	4279(2)
C2	1309(9)	7020(6)	3341(3)
C3	2654(9)	6407(4)	4525(4)
C4	3875(9)	8815(6)	3244(3)
C5	2147(10)	10101(4)	3875(3)
C6	773(6)	7862(3)	5532(2)
C7	3169(9)	7824(5)	6600(3)
C8	-332(10)	7416(5)	6663(3)
C9	-1708(9)	6442(4)	5338(3)
C10	-2016(8)	7989(5)	4577(3)

a) Zahlen in Klammern sind geschätzte Standardabweichungen.

Tabelle 70: Thermische Parameter im kristallinen $[P(C(NMe_2)_2)_2][ClO_4]$
 $25ClO_4$.^a

Atom Type	Anisotrope Parameter ^b					
	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
C1	.0593(7)	.0582(8)	.0592(8)	.0074(6)	.0038(6)	.0018(6)
P	.0460(6)	.0520(7)	.0365(6)	-.0081(5)	.0094(5)	-.0055(5)
O1	.101(3)	.060(2)	.127(4)	.024(2)	.022(3)	.019(2)
O2	.271(8)	.105(4)	.146(5)	.065(5)	-.118(5)	-.013(4)
O3	.278(8)	.143(5)	.128(5)	.068(5)	.120(5)	.018(4)
O4	.111(4)	.129(5)	.306(10)	-.044(4)	.058(5)	-.061(6)
N1	.045(2)	.047(2)	.048(2)	.005(2)	.006(2)	-.010(2)
N2	.051(2)	.055(2)	.037(2)	.010(2)	.013(2)	.005(2)
N3	.059(2)	.049(2)	.037(2)	0.000(2)	.010(2)	.001(2)
N4	.038(2)	.050(2)	.052(2)	-.003(2)	.008(2)	.001(2)
C1	.031(2)	.052(3)	.036(2)	.006(2)	.006(2)	.002(2)
C2	.065(4)	.087(4)	.061(4)	.010(3)	0.000(3)	-.030(3)
C3	.071(4)	.047(3)	.085(4)	.009(3)	.031(3)	0.000(3)
C4	.077(4)	.089(4)	.049(3)	.025(3)	.031(3)	.014(3)
C5	.084(4)	.050(3)	.064(4)	.011(3)	.025(3)	.008(3)
C6	.036(2)	.043(2)	.035(2)	.006(2)	.009(2)	-.002(2)
C7	.082(4)	.073(4)	.045(3)	-.006(3)	-.016(3)	.006(3)
C8	.099(4)	.065(4)	.048(3)	.004(3)	.034(3)	.010(3)
C9	.059(3)	.061(4)	.077(4)	-.018(3)	.016(3)	-.004(3)
C10	.041(2)	.085(4)	.050(3)	.011(2)	0.000(2)	.001(2)

a) Zahlen in Klammern sind geschätzte Standardabweichungen.

b) thermische Anisotropieparameter der Form $\exp\{-2\pi^2(a^*^2U_{11}h^2 + b^*^2U_{22}k^2 + c^*^2U_{33}l^2 + 2a^*b^*U_{12}hk + 2a^*c^*U_{13}hl + 2b^*c^*U_{23}kl)\}$.

Tabelle 71: Verfeinerte Parameter für Wasserstoffatome im kristal-
linen $[P(C(NMe_2)_2)_2][ClO_4]_{25}ClO_4$.^a

Atom Typ	Koordinaten			Isotrope thermische Parameter B, Å ²
	10 ³ x	10 ³ y	10 ³ z	
H21	58(9)	640(5)	340(3)	4(1)
H22	234(9)	676(5)	311(3)	5(1)
H23	42(9)	748(5)	315(3)	4(1)
H31	341(8)	592(4)	427(3)	4 ^b
H32	340(8)	662(4)	500(3)	4 ^b
H33	161(8)	608(4)	460(3)	3(1)
H41	426(8)	814(5)	325(3)	4 ^b
H42	310(8)	893(4)	282(3)	3 ^b
H43	495(10)	938(6)	328(4)	7(2)
H51	119(9)	1011(4)	414(3)	4(1)
H52	167(8)	1041(5)	336(3)	5(1)
H53	320(8)	1057(4)	408(3)	3(1)
H71	343(8)	852(5)	676(3)	4(1)
H72	327(9)	743(5)	697(3)	4(1)
H73	431(8)	776(4)	622(3)	4(1)
H81	11(8)	779(4)	711(3)	4(1)
H82	-18(8)	670(5)	679(3)	4(1)
H83	-164(9)	769(4)	639(3)	4 ^b
H91	-292(9)	653(4)	559(3)	4 ^b
H92	-203(10)	612(5)	493(4)	6(1)
H93	-50(8)	608(4)	562(3)	3(1)
H101	-332(9)	798(4)	468(3)	4(1)
H102	-147(8)	874(4)	458(3)	4 ^b
H103	-194(8)	759(4)	415(3)	5(1)

a) Zahlen in Klammern sind geschätzte Standardabweichungen.

b) festgelegt.

Tabelle 72: Atomkoordinaten im kristallinen $[\text{MeP}(\text{C}(\text{NMe}_2)_2)_2][\text{I}_2]$ 54.^a

Atom Typ	Koordinaten		
	10^4x	10^4y	10^4z
I1	2275(1)	2498.7(6)	194.7(4)
I2	-827(1)	235.0(6)	2456.9(4)
P	1986(4)	1559(2)	4106(1)
N1	993(10)	3074(7)	3161(4)
N2	3430(11)	2261(7)	2891(4)
N3	2237(10)	1922(7)	5493(4)
N4	2588(10)	3533(7)	4868(4)
C1	2240(13)	2425(8)	3327(5)
C2	1129(15)	4021(12)	2681(8)
C3	-637(14)	3057(11)	3509(7)
C4	3163(17)	2280(11)	2116(6)
C5	5215(13)	2135(10)	3115(7)
C6	2390(11)	2460(8)	4892(5)
C7	3039(15)	2317(10)	6146(6)
C8	1421(14)	864(10)	5549(6)
C9	1897(15)	4265(10)	5413(6)
C10	3523(15)	4137(9)	4347(6)
C11	3676(17)	563(9)	4135(6)

a) Zahlen in Klammern sind geschätzte Standardabweichungen.

Tabelle 73: Thermische Parameter im kristallinen $[\text{MeP}(\text{C}(\text{NMe}_2)_2)_2][\text{I}_2]$ 54.^aAnisotrope Parameter^b

Atom typ	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
I1	.0365(6)	.0519(6)	.0456(5)	-.0020(4)	.0051(4)	-.0039(3)
I2	.0644(6)	.0462(5)	.0460(5)	.0060(4)	.0060(4)	.0020(4)
P	.062(2)	.031(2)	.026(1)	-.009(1)	0.000(1)	0.000(1)
N1	.037(5)	.047(5)	.036(5)	-.006(5)	-.008(4)	.013(4)
N2	.044(5)	.050(6)	.034(5)	-.010(4)	.004(4)	0.000(4)
N3	.046(5)	.037(5)	.026(5)	-.005(4)	-.002(4)	.003(4)
N4	.051(6)	.031(6)	.044(5)	-.008(4)	-.001(4)	-.008(4)
C1	.040(6)	.036(6)	.026(6)	-.009(5)	.003(5)	-.003(4)
C2	.059(8)	.078(10)	.089(11)	-.012(7)	-.014(7)	.049(9)
C3	.042(7)	.067(8)	.077(9)	-.001(6)	.009(6)	.008(7)
C4	.099(10)	.079(9)	.026(6)	-.031(8)	.006(6)	.001(6)
C5	.036(6)	.062(8)	.072(8)	.001(6)	.009(6)	.008(7)
C6	.035(6)	.047(8)	.029(6)	.003(5)	-.003(5)	0.000(5)
C7	.073(8)	.075(9)	.026(6)	-.005(7)	-.008(6)	-.001(6)
C8	.058(7)	.058(8)	.041(7)	-.002(6)	.005(5)	.007(6)
C9	.076(8)	.048(7)	.065(8)	.003(7)	.018(7)	-.030(6)
C10	.077(8)	.036(7)	.043(6)	-.017(6)	.009(6)	.009(5)
C11	.109(10)	.039(7)	.045(7)	.011(7)	.013(7)	.005(6)

a) Zahlen in Klammern sind geschätzte Standardabweichungen.

b) thermische Anisotropieparameter der Form $\exp\{-2\pi^2(a^{*2}U_{11}h^2 + b^{*2}U_{22}k^2 + c^{*2}U_{33}l^2 + 2a^*b^*U_{12}hk + 2a^*c^*U_{13}hl + 2b^*c^*U_{23}kl)\}$.

Tabelle 74: Parameter für Wasserstoffatome im kristallinen
 $[\text{MeP}(\text{C}(\text{NMe}_2)_2)_2][\text{I}_2]$ 54.^a

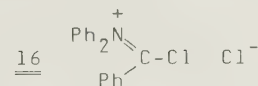
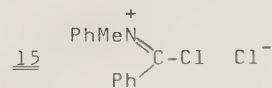
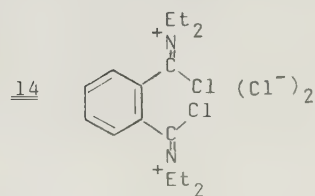
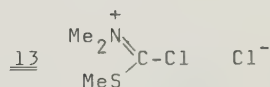
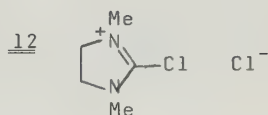
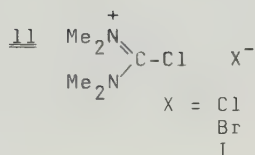
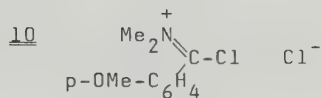
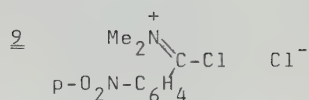
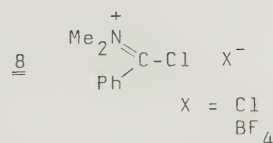
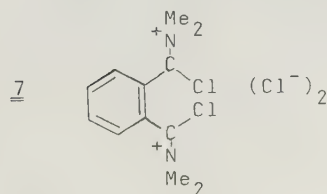
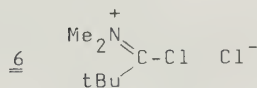
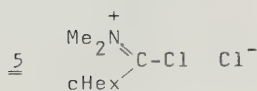
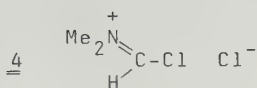
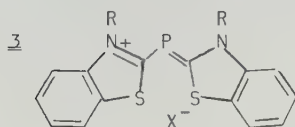
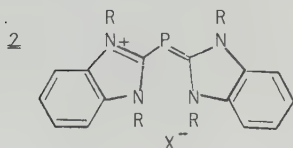
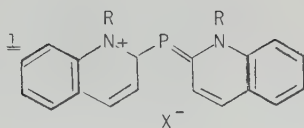
Atom Typ	Koordinaten		
	$10^4 x$	$10^4 y$	$10^4 z$
H21	920	3750	2240
H22	282	4596	2777
H23	2236	4364	2715
H31	-930	2250	3520
H32	-520	3326	4008
H33	-1513	3482	3273
H51	5350	2250	3680
H52	5620	1389	2998
H53	5904	2676	2880
H71	2220	2750	6440
H72	3463	1685	6427
H73	3986	2792	6042
H81	370	750	5320
H82	2138	282	5365
H83	1228	698	6045
H111	3510	0	4480
H112	3804	214	3686
H113	4752	935	4277

a) Die thermischen Parameter ($B's$) sind auf $5\text{\AA}^2$ festgelegt.

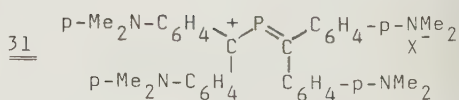
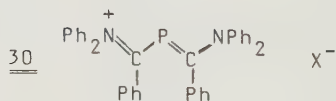
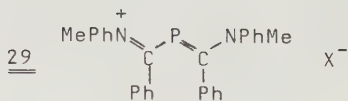
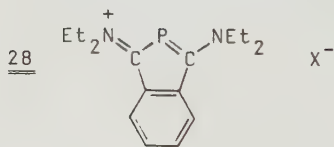
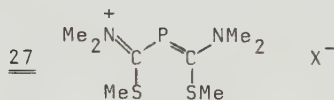
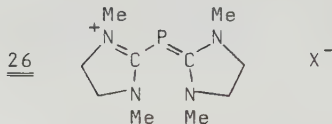
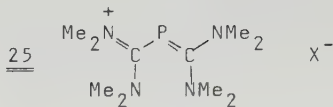
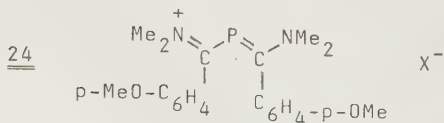
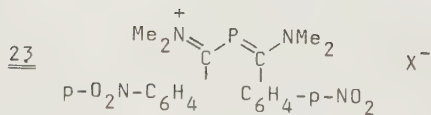
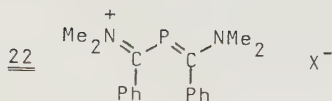
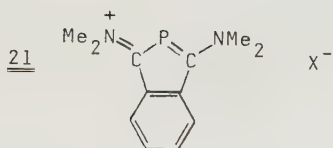
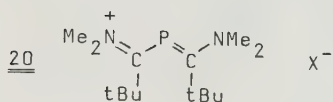
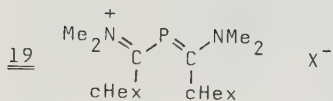
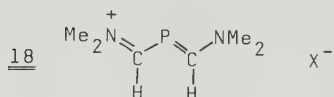
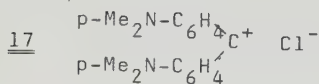
F. L I S T E

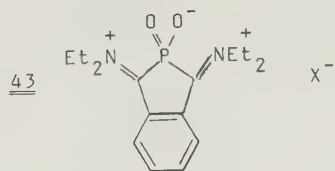
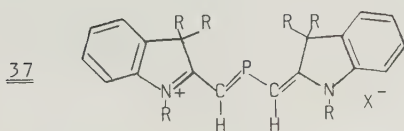
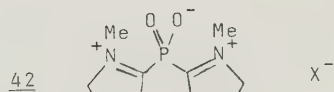
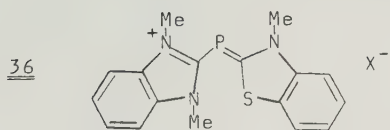
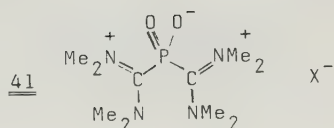
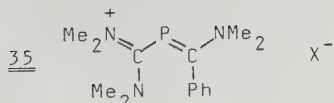
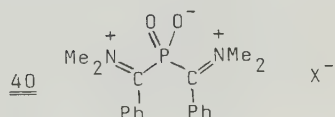
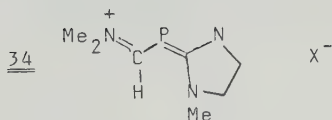
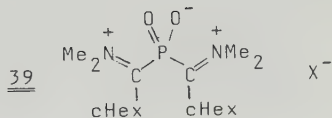
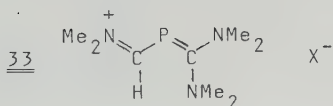
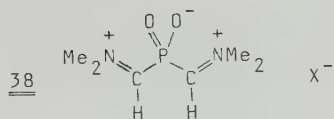
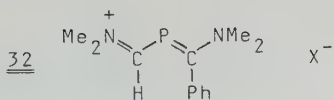
D E R

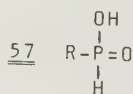
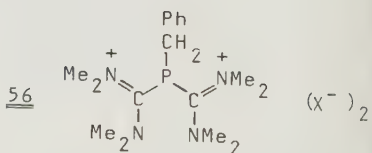
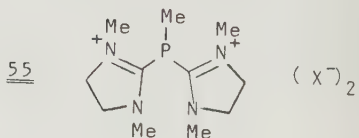
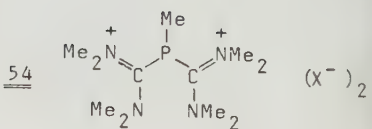
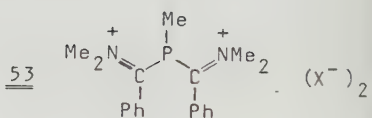
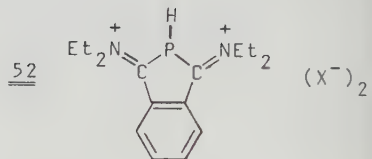
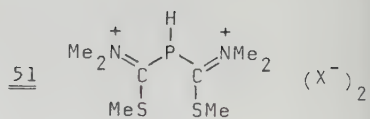
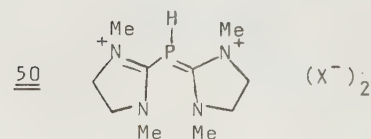
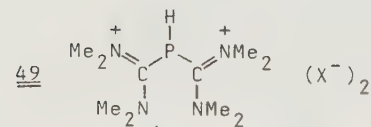
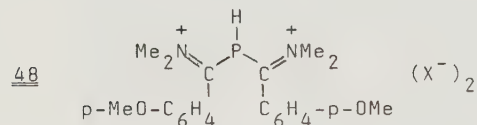
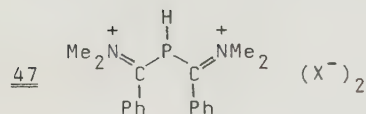
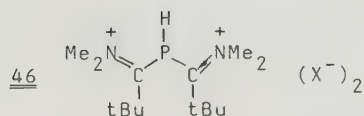
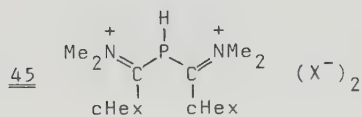
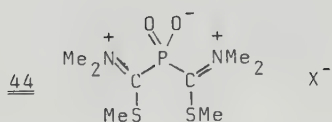
V E R B I N D U N G E N



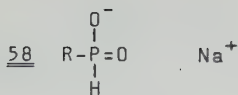
Für die 2-Phosphaallylsalze gilt: $X = Cl, Br, I, ClO_4, BF_4, BPh_4$.



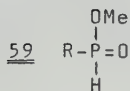




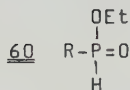
a: R = Me
b: R = CH₂Ph



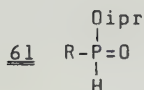
a: R = Me
b: R = CH₂Ph



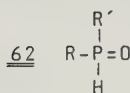
a: R = Me
b: R = CH₂Ph



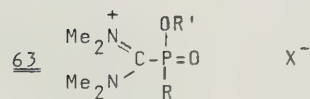
a: R = Me
b: R = CH₂Ph



a: R = Me
b: R = CH₂Ph

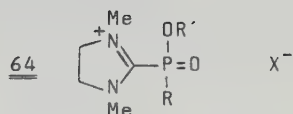


a: R = Me
R' = (Me₂N)₂C
b: R = CH₂Ph
R' = (Me₂N)₂C
c: R = Me
R' = (CH₂NMe)₂C



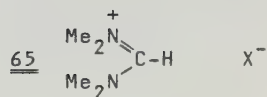
X = Br, I

a: R = Me
R' = Me
b: R = Me
R' = Et
c: R = CH₂Ph
R' = Me

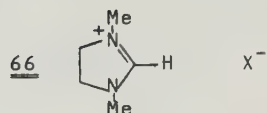


X = Br, I

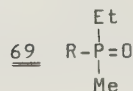
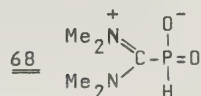
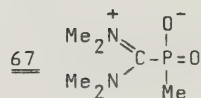
a: R = Me,
R' = Me
b: R = Me,
R' = Et



X = Cl, Br, I

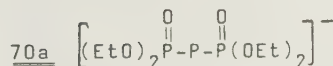


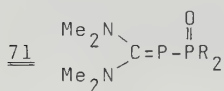
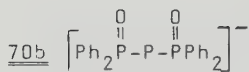
X = Cl, Br, I



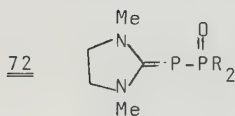
a: R = (Me₂N)₂C

b: R = (CH₂NMe)₂C

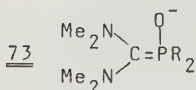




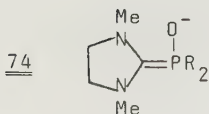
- a) R = OEt
b) R = Ph
c) R = Oipr



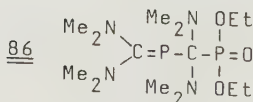
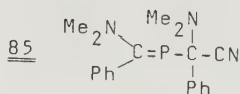
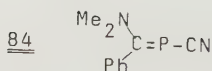
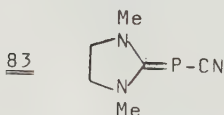
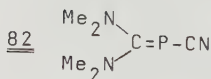
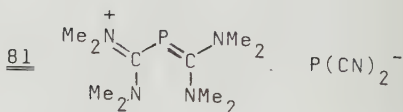
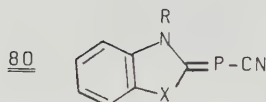
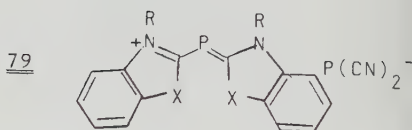
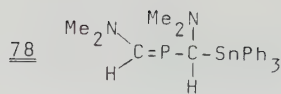
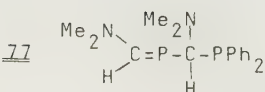
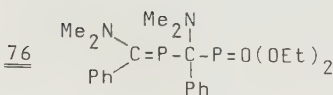
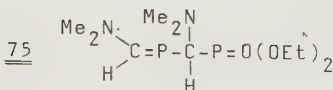
- a) R = OEt
b) R = Ph

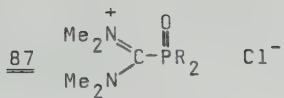


- a) R = OEt
b) R = Ph

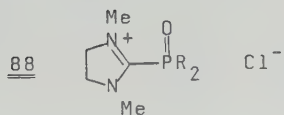


- a) R = OEt
b) R = Ph

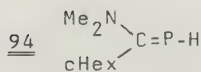
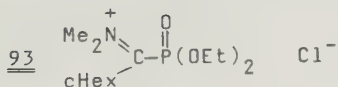
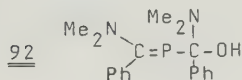
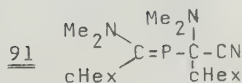
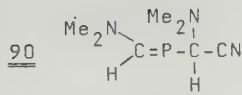
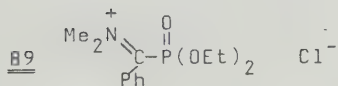




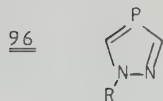
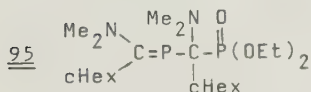
- a) R = OEt
b) R = Ph



- a) R = OEt
b) R = Ph



- a: Z-Form
b: E-Form



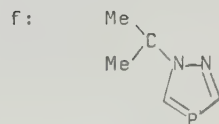
a: R = H

b: Me

c: Ph

d: p-NO₂-C₆H₄

e: 2'-Pyridyl



g: Me₂C(OEt)

h: Me₂NCH(OMe)

i: HN=CMe

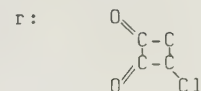
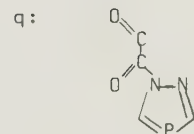
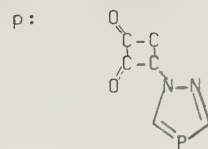
k: HMeNC(O)

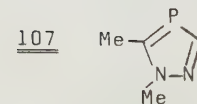
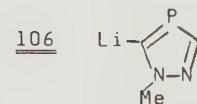
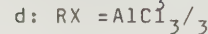
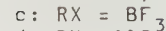
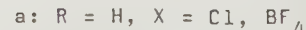
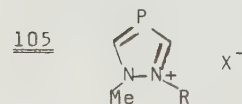
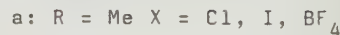
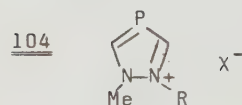
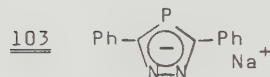
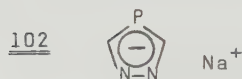
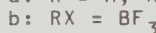
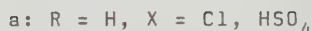
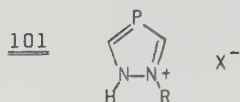
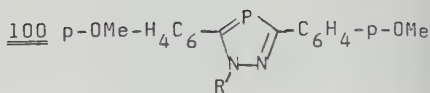
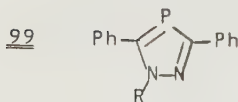
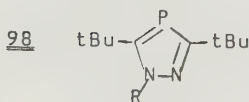
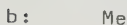
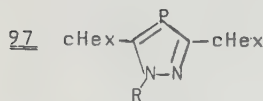
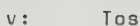
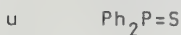
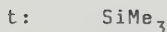
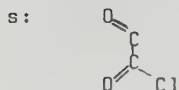
l: MeC(O)

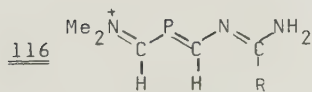
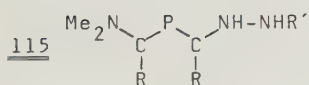
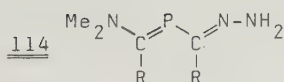
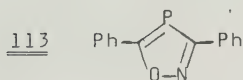
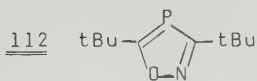
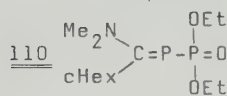
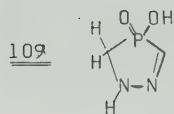
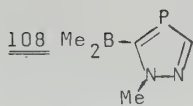
m: PhC(O)

n: p-NO₂-C₆H₄C(O)

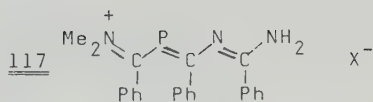
o: p-MeO-C₆H₄C(O)



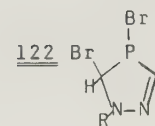
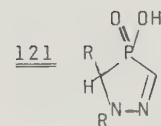
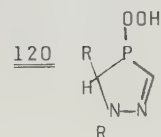
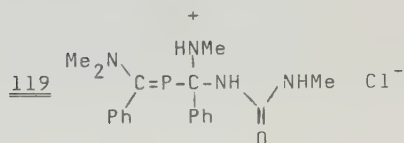
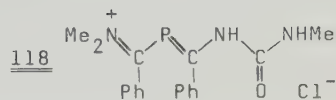




a: R = Me
b: R = Ph



a: R = Me
b: R = Ph



G. L I T E R A T U R V E R Z E I C H N I S

- [1] W. König, J. Prakt. Chem. 112 (1926) 1
- [2] H. Kuhn, Helv. Chim. Acta 34 (1951) 2371
- [3] R. Gompper und C. S. Schneider, Synthesis 1979, 215;
C. S. Schneider, Dissertation, Universität München, 1977
- [4] K. Dimroth, P. Hoffmann, Chem. Ber. 99 (1966) 1325
- [5] K. Dimroth, Fortschr. Chem. Forsch. 38 (1973) 1
- [6] G. Märkl, F. Lieb, Tetrahedron Lett. 1967, 3489
- [7] K. S. Pitzer, J. Am. Chem. Soc. 70 (1948) 2140
- [8] R. S. Mulliken, J. Am. Chem. Soc. 72 (1950) 4493
- [9] A. Schmidpeter, K. Karaghiosoff, Nachr. Chem. Tech. Lab.
33 (1985) 793
- [10] K. Karaghiosoff, C. Cleve, A. Schmidpeter, Phosphorus &
Sulfur, 1986
- [11] K. Dimroth, P. Hoffmann, Angew. Chem. 76 (1964) 433
- [12] H. H. Bosshard, E. Jenny, Hch. Zollinger, Helv. Chim.
Acta 44 (1961) 1203
- [13] H. Brederbeck, R. Gompper, K. Klemm, Chem. Ber. 92 (1959)
1456
- [14] H. Eilingsfeld, G. Neubauer, M. Seefelder, H. Weidinger,
Chem. Ber. 97 (1964) 1232
- [15] L. N. Markovskii, V. D. Romanenko, T. V. Pidvarko,
Zh. Obshch. Khim. 52 (1982) 1925
- [16] Dieser Name wurde von W. Kantlehner eingeführt.
- [17] H. Eilingsfeld, M. Seefelder, H. Weidinger, Angew. Chem.
72 (1960) 836
- [18] H. Eilingsfeld, M. Seefelder, H. Weidinger, Chem. Ber.
96 (1963) 2671

- [19] H. H. Bosshard, Hch. Zollinger, Helv. Chim. Acta 42
(1959) 1659
- [20] S. Lochschmidt, Dissertation Universität München, 1985
- [21] A. Schmidpeter, S. Lochschmidt, A. Willhalm, Angew. Chem.
95 (1983) 561
- [22] G. Burget, Dissertation Universität München, 1985
- [23] a) R. W. Kopp, A. C. Bond, R. W. Parry, Inorg. Chem. 15
(1976) 3042, b) C. W. Schultz, R. W. Parry, Inorg. Chem.
15 (1976) 3046
- [24] A. H. Cowley, R. A. Kemp, Chem. Rev. 85 (1985) 367
- [25] N. Gamon, Ch. Reichardt, Liebigs Ann. Chem. 1980, 2072
- [26] M. Klessinger, "Physikalische Organische Chemie", Band 1:
"Elektronenstruktur organischer Moleküle". Verlag Chemie,
Weinheim, 1982
- [27] M. M. Crutchfield, C. H. Dungan, J. H. Letcher, V. Mark,
J. R. Van Wazer in M. Grayson und E. J. Griffith, Topics
in Phosphorus Chemistry, Band 5, Interscience, 1967
- [28] H.-O. Kalinowski, S. Berger, S. Braun, ^{13}C -NMR-
Spektroskopie, Thieme, Stuttgart (1984)
- [29] A. J. III Ashe, R. R. Sharp, J. W. Tolans, J. Am. Chem.
Soc. 98 (1976) 5451
- [30] F. Zwaschka, Dissertation, Universität München, 1982
- [31] R. Mertz, Dissertation, Universität München, 1983
- [32] C. S. Schneider, Dissertation, Universität München, 1977
- [33] K. Karaghiosoff, Dissertation, Universität München, 1986
- [34] K. Dimroth, N. Greif, A. Klapproth, Liebigs Ann. Chem.
1975, 373

- [35] W. E. Stewart, T. H. Siddall, III, Chem. Rev. 70 (1970) 517
- [36] "Comprehensive Organic Chemistry", S. 986 ff
- [37] C. H. Yoder, J. A. Sandberg, W. S. Moore, J. Am. Chem. Soc. 96 (1974) 2260
- [38] A. Gryff-Keller, L. Poppe, J. Chem. Soc. Perkin Trans. II 1985, 603
- [39] S. Lochschmidt, A. Schmidpeter, Phosphorus & Sulfur 29 (1986) 73
- [40] R. Kupfer, E.-U. Würthwein, Chem. Ber. 119 (1986) 857
- [41] M. Al-Talib, I. Jibrich, E.-U. Würthwein, J. C. Jochims, G. Huttner, Chem. Ber. 117 (1984) 3365
- [42] R. Kupfer, E.-U. Würthwein, M. Nagel, R. Allmann, Chem. Ber. 118 (1985) 643
- [43] F. Seitz, H. Fischer, J. Riede, J. Organomet. Chem. 287 (1985) 87
- [44] M. Al-Talib, J. C. Jochims, L. Zsolnai, G. Huttner, Chem. Ber. 118 (1985) 1887
- [45] E.-U. Würthwein, R. Kupfer, R. Allmann, M. Nagel, Chem. Ber. 118 (1985) 3632
- [46] H. Pritzkow, H. Hartl, Acta Cryst., Sect. B29 (1973) 1777
- [47] S. R. Ernst, Acta Cryst., Sect. B33 (1977) 237
- [48] G. Becker, O. Mundt, Z. Anorg. Allg. Chem. 462 (1980) 130
- [49] G. Scheibe, W. Seiffert, H. Wengenmayer, C. Jutz, Ber. Bunsenges. Physik. Chem. 67 (1963) 560
- [50] S. Dähne, J. Ranft, Z. physik. Chem. (Leipzig) 224 (1963) 65; 232 (1966) 259
- [51] R. Radeaglia, J. prakt. Chem. 315 (1973) 1121

- [52] Die STO-3G-Berechnungen wurden von J. Kroner durchgeführt.
- [53] S. Dähne, Z. Chem. 5 (1965) 441
- [54] S. Dähne, D. Leupold, Ber. Bunsenges. 70 (1966) 618
- [55] W. König, Ber. dtsch. chem. Ges. 55 (1922) 3297; siehe auch Lit. 1.
- [56] Lit. 53 und dort zit. Lit.
- [57] E. Oeser, Chem. Ber. 107 (1974) 627
- [58] H.-U. Wagner, Chem. Ber. 107 (1974) 634
- [59] G. Märkl, D. Matthes, Angew. Chem. 84 (1972) 1069; Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 11 (1972) 1019
- [60] G. Märkl, G. Dorfmeister, Tetrahedron Lett. 28 (1987) 1093
- [61] R. Radeaglia, G. Engelhardt, E. Lippmaa, T. Pekk, K.-D. Nolte, S. Dähne, Org. Mag. Reson. 4 (1972) 571
- [62] K. Bichlmayer, Dissertation, Universität München, 1979
- [63] G. Märkl, H. Seitz, Tetrahedron Lett. 27 (1986) 2957
- [64] H. Oehme, E. Leißring, H. Meyer, Z. Chem. 21 (1981) 407
- [65] K. Issleib, E. Leißring, M. Riemer, H. Oehme, Z. Chem. 23 (1983) 99
- [66] H. Oehme, E. Leißring, H. Meyer, Tetrahedron Lett. 21 (1980) 1141
- [67] G. Becker, W. Uhl, H.-J. Wessely, Z. Anorg. Allg. Chem. 479 (1981) 41
- [68] R. Allmann, A. Waskowska, S. Olejnik, Cryst. Struct. Comm. 11 (1982) 1077
- [69] H.-O. Kalinowski, H. Kessler, Org. Magn. Res. 6 (1974) 305
- [70] R. Appel, F. Knoll, I. Ruppert, Angew. Chem. 93 (1981) 771; Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 20 (1981) 731
- [71] A. Schmidpeter, A. Willhalm, Angew. Chem. 96 (1984) 901; Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 23 (1984) 903

- [72] A. Hamed, E. Müller, J. C. Jochims, Tetrahedron 42 (1986) 6645
- [73] Handbook of Chemistry and Physics, 57th Ed., CRC Press, Cleveland Ohio, Ed. R. C. Weast
- [74] J. Luber, A. Schmidpeter, Angew. Chem. 88 (1976) 91; Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 15 (1976) 111
- [75] A. Schmidpeter, W. Gebler, F. Zwaschka, W. Sheldrick, Angew. Chem. 92 (1980) 767; Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 19 (1980) 722
- [76] J. H. Weinmaier, G. Brunnhuber, A. Schmidpeter, Chem. Ber. 113 (1980) 2278
- [77] J. Högel, A. Schmidpeter, Chem. Ber. 118 (1985) 1621
- [78] J. Heinicke, Tetrahedron Lett. 27 (1986) 5699
- [79] A. L. Allred, E. G. Rochow, J. Inorg. Nucl. Chem. 5 (1958) 264
- [80] W. W. Schoeller und Niemann, Universität Bielefeld. Ich danke den Herren Schoeller und Niemann für die Überlassung der Ergebnisse vor deren Veröffentlichung.
- [81] K. Kuwata, D. H. Geske, J. Am. Chem. Soc. 86 (1964) 2101
- [82] N. Wiberg, J. W. Buchler, Angew. Chem. 74 (1962) 490; Angew. Chem. Intern. Ed. Engl. 1 (1962) 406; Chem. Ber. 96 (1963) 3223
- [83] Herrn Dr. J. Kroner, Institut für Anorganische Chemie der Universität München, gebührt Dank für die Durchführung der STO-3G-, 3-21G- und MNDO-Berechnungen.
- [84] Die Röntgenstrukturuntersuchung wurde von R. R. Holmes, J. M. Holmes und R. O. Day an der University of Massachusetts, Amherst durchgeführt.

- [85] R. O. Day, A. Willhalm, J. M. Holmes, R. R. Holmes, A. Schmidpeter, *Angew. Chem.* 97 (1985) 775
- [86] Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie, Band "Silicium (C)", Verlag Chemie Weinheim/Bergstraße
- [87] Houben-Weyl "Methoden der Organischen Chemie" Vol. 5/9, Thieme Verlag, Stuttgart, New York, 1962
- [88] R. Appel, M. Huppertz, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 459 (1979) 7
- [89] T. Matsuzaki, Y. Iitaka, *Acta Cryst.* B25 (1969) 1932
- [90] D. Fenske, R. Mattes, J. Löns, K.-F. Tebbe, *Chem. Ber.* 106 (1973) 1139
- [91] Y. Okaya, *Acta Cryst.* 20 (1966) 712
- [92] B. O. Loopstra, Ph. D. Thesis, Amsterdam, 1958
- [93] W. H. Zachariarson, R. C. L. Mooney, *J. Chem. Phys.* 2 (1934) 34
- [94] A. Schmidpeter, K.-H. Zirzow, A. Willhalm, J. M. Holmes, R. O. Day, R. R. Holmes, *Angew. Chem.* 98 (1986) 471
- [95] E. Fluck, in "Topics in Phosphorus Chemistry", Vol. 5, Wiley, New York, 1972
- [96] D. Lach, Dissertation, Universität München, 1972
- [97] H.-U. Wagner, C. Korb, pers. Mitteilung
- [98] J. Schelble, Dissertation, Universität München, 1981
- [99] R. Appel, J. Peters, A. Westerhaus, *Angew. Chem.* 94 (1982) 76
- [100] a) R. Allmann, *Chem. Ber.* 99 (1966) 1332; b) R. Allmann, *Angew. Chem.* 77 (1965) 134
- [101] O. Mundt, G. Becker, W. Uhl, W. Massa, W. Birkhahn, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 540/41 (1986) 319

- [102] G. Becker, W. Massa, O. Mundt, R. E. Schmidt,
C. Witthauer, Z. Anorg. Allg. Chem. 540/41 (1986) 336
- [103] G. Becker, H. P. Beck, Z. Anorg. Allg. Chem. 430 (1977)
77
- [104] A. N. Chezneva, M. Yu. Antipin, Yu. T. Struchkov,
I. E. Boldeskul, T. V. Sazina, U. D. Romanenko, Dokl. Akad.
Nauk. SSSR 278 (1984) 1146
- [105] K.-H. Zirzow, P. Mayer, pers. Mitteilung
- [106] E.-U. Würthwein. pers. Mitteilung
- [107] M. Ihiele, Diplomarbeit, Universität München, 1986
- [108] C. Rabiller, J. P. Renou, G. J. Martin, J. Chem. Soc.
Perkin II, 1977, 536
- [109] Die Röntgenstrukturuntersuchung wurde von R. R. Holmes,
R. O. Day und J. M. Holmes in Amherst (USA) an der
University of Massachusetts durchgeführt.
Hinterlegungsnummer beim FIZ Energie, Physik, Mathematik in
7514 Eggenstein -Leopoldshafen 2: CSD 51 800
- [110] J. Kucera, Z. Arnold, Collect. Czech. Chem. Commun.
32 (1967) 1704
- [111] V. J. Bauer, W. Fulmor, G. O. Morton, S. R. Safir,
J. Am. Chem. Soc. 90 (1968) 6845
- [112] G. Becker, M. Rössler, W. Uhl, Z. Anorg. Allg. Chem. 473
(1981) 7
- [113] G. Becker, M. Rössler, E. Schneider, Z. Anorg. Allg.
Chem. 439 (1978) 121
- [114] G. Becker, M. Rössler, W. Uhl, Z. Anorg. Allg. Chem. 495
(1982) 73
- [115] G. Becker, Z. Anorg. Allg. Chem. 480 (1981) 38

- [116] G. Scheibe, *Chimia* 15 (1961) 10
- [117] P. J. Stang, G. Maas, Th. E. Fisk, *J. Am. Chem. Soc.* 102 (1980) 6361
- [118] P. J. Stang, G. Maas, D. L. Smith, J. A. McCloskey, *J. Am. Chem. Soc.* 103 (1981) 4837
- [119] G. Maas, P. J. Stang, *J. Org. Chem.* 48 (1983) 3038
- [120] G. Maas, B. Singer, *Chem. Ber.* 116 (1983) 3659
- [121] G. Maas, B. Singer, *Z. Naturforsch.* 40b (1985) 90
- [122] G. Seitz, K. Köhler, *Chem. Ztg.* 110 (1986) 158
- [123] Z. Yoshida, *Topics Curr. Chem.* 40 (1973) 47
- [124] A. Schmidpeter, S. Lochschmidt, K. Karaghiosoff, W. S. Sheldrick, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.* 1985, 1447
- [125] A. A. Pinkerton, D. Schwarzenbach, *J. Chem. Soc., Dalton* 1978, 989
- [126] G. Mavel, *NMR-Studies of Phosphorus Compounds in: Annual Reports on NMR-Spectroscopy*, 5b, 1973, Academic Press, New York
- [127] K. Schumann, *Dissertation, Universität München*, 1972
- [128] B. Singer, G. Maas, *Z. Naturforsch.* 39b (1984) 1399
- [129] L. Fabrizzi, M. Micheloni, P. Paoletti, G. Schwarzenbach, *J. Am. Chem. Soc.* 99 (1977) 5574
- [130] D. Fiat, M. Halmann, L. Kugel, J. Reuben, *J. Chem. Soc.* 1962, 3837
- [131] G. M. Kosolapoff, "Organophosphorus Compounds", John Wiley & Sons, New York, London 1950, 263 (2)
- [132] G. H. Birum, *J. Org. Chem.* 37 (1972) 2730
- [133] G. M. Kosolapoff, "Organophosphorus Compounds", John Wiley & Sons, New York, London 1950
- [134] R. Marty, D. Houalla, R. Wolf, J. Riess, *Org. Magn. Resonance* 2 (1970), 141

- [135] G. M. Kosolapoff, L. Maier, "Organic Phosphorus Compounds", Vol. 4, J. Wiley & Sons, New York, 1972
- [136] M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh, Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie, Thieme, Stuttgart, 1979
- [137] G. Scheibe, W. Seiffert, H. Wengenmayer, C. Jutz, Ber. Bunsenges. 67 (1963) 560
- [138] S. O. Grimm, W. McFarlane, Canad. J. Chem. 46 (1968) 2071
- [139] H. H. Sisler, S. R. Jaim, Inorg. Chem. 7 (1968) 104
- [140] H. Schmidbaur, Nachr. Chem. Techn. Lab. 27 (1979) 620
- [141] F. Ramirez, J. F. Pilot, N. B. Desai, C. P. Smith, B. Hansen, N. McKalvie, J. Am. Chem. Soc. 89 (1967) 6273
- [142] A. J. Bates, I. J. Galpin, A. Hallett, D. Hudson, G. W. Kenner, R. Ramage, R. C. Sheppard, Helv. Chim. Acta 58 (1975) 688
- [143] A. Aalberg, T. Gramstad, S. Husebeye, Tetrahedron Lett. 1979, 2263
- [144] G. M. Kosolapoff, L. Maier, "Organic Phosphorus Compounds", Vol. 7, J. Wiley & Sons, New York, 1972
- [145] H. R. Hays, J. Org. Chem. 33 (1968) 3690
- [146] R. Wolf, D. Houalla, F. Mathis, Spectrochim. Acta 23A (1967) 1641
- [147] C. Bordieu, A. Foucaud, Tetrahedron Lett. 28 (1987) 4673
- [148] F. Gallais, Ann. Chim. Paris 10 (1938) 117/93, 162
- [149] G. Märkl, pers. Mitteilung an A. Schmidpeter
- [150] K.-H. Zirzow, Dissertation, Universität München, 1987

- [151] zum Vergleich: ^{13}C -NMR-Daten des zentralen Kohlenstoffs
in $(\text{Me}_3\text{SiO})_2\text{P}(\text{O})\text{-CHNMe}_2\text{P}(\text{O})(\text{OSiMe}_3)$: $\delta = 62.8$
(t, $^1\text{J}_{\text{PC}} = 145.8$ Hz). Lit.: H. Gross, B. Costisella,
J. prakt. Chem. 328 (1986) 231
- [152] A. Schmidpeter, G. Burget, H. G. von Schnering, D. Weber,
Angew. Chem. 96 (1984) 795
- [153] G. H. Birum, J. D. Wilson, J. Org. Chem. 37 (1972) 2730
- [154] G. H. Birum, J. Org. Chem. 39 (1974) 209
- [155] R. Appel, V. Barth, F. Knoch, Chem. Ber. 116 (1983) 938
- [156] C. Couret, J. Escudie, J. Satge, A. Raharinirina,
J. D. Andriamizaka, J. Am. Chem. Soc. 107 (1985) 8280
- [157] "Comprehensive Organic Chemistry", Vol. 2, Ed. I. O.
Sutherland, Pergamon Press, Oxford, New York, 1979;
chap. 6.5. "Derivatives of Hydrazines and Related
Compounds", R. S. Atkinson
- [158] G. Coispeau, J. Elguero, Bull. Soc. Chim. Fr. 1970, 2716
- [159] G. Scheibe, W. Seiffert, H. Wengenmayer, C. Jutz, Ber.
Bunsenges. 67 (1963) 560
- [160] W. Rösch, Dissertation, Universität Kaiserslautern, 1986
- [161] W. Rösch, M. Regitz, Angew. Chem. 96 (1984) 898; Angew.
Chem., Int. Ed. Engl. 23 (1984) 903
- [162] F. Zurmühlen, W. Rösch, M. Regitz, Z. Naturforsch. 40b
(1985) 1077
- [163] W. Rösch, U. J. Vogelbacher, T. Allspach, M. Regitz,
J. Organomet. Chem. 306 (1986) 39
- [164] T. Allspach, M. Regitz, G. Becker, W. Becker, Synthesis
1986, 31
- [165] G. Märkl, I. Trötsch, Angew. Chem. 96 (1984) 899; Angew.
Chem., Int. Ed. Engl. 23 (1984) 901

- [166] Y. Y. C. Yeung Lam Ko, R. Carrie, J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1984, 1640
- [167] Y. Y. C. Yeung Lam Ko, R. Carrie, A. Muench, G. Becker, J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1984, 1634
- [168] P. Pellon, J. Hamelin, Tetrahedron Lett. 27 (1986) 5611
- [169] G. Märkl, S. Pflaum, Tetrahedron Lett. 27 (1986) 4415
- [170] Katritzky, "Comprehensive Heterocyclic Chemistry"; A. R. Katritzky, C. W. Rees, Eds.: Pergamon Press: Oxford, 1984; Vol. 5, S. 182
- [171] P. B. M. W. M. Timmermans, A. P. Uijtewaald, C. L. Habraken, J. Heterocycl. Chem. 1972, 1373
- [172] K. Issleib, R. Vollmer, H. Oehme, H. Meyer, Tetrahedron Lett. 1978, 441
- [173] L. Stefaniak, J. D. Roberts, M. Witanowski, G. A. Webb, Org. Magn. Reson. 22 (1984) 215
- [174] A. Schmidpeter, B. Wrackmeyer, Z. Naturforsch. 41b (1986) 553
- [175] J. Elguero, C. Marzin, A. R. Katritzky, P. Linda, "The Tautomerism of Heterocycles"; Academic Press; New York, 1976.
- [176] M. T. Chenon, C. Coupry, D. M. Grant, R. J. Pugmire, J. Org. Chem. 42 (1977) 659
- [177] W. M. Litchman, J. Am. Chem. Soc. 101 (1979) 545
- [178] J. Elguero, A. Fruchier, V. Pellegrin, J. Chem. Soc., Chem. Comm. 1981, 1207
- [179] A. Baldy, J. Elguero, R. Faure, M. Pierrot, E.-J. Vincent, J. Am. Chem. Soc. 107 (1985) 5290
- [180] R. Faure, E.-J. Vincent, Heterocycles 20 (1983) 1713
- [181] Die Festkörper-¹³C CP/MAS-Spektren wurden von A. Sebold an der University of Durham aufgenommen.

- [182] Die MNDO-Berechnungen wurden von K. Karaghiosoff an der Universität München durchgeführt.
- [183] Die Röntgenstrukturanalyse wurde von G. A. Jeffrey an der University of Pittsburgh durchgeführt
- [184] P. Goldstein, J. Ladell, G. Abowitz, Acta Cryst. B25 (1969) 135
- [185] H. Deuschl, Ber. Bunsen Ges. phys. Chem. 65 (1961) 368
- [186] G. A. Jeffrey, J. R. Ruble, J. H. Yates, Acta Cryst. B39 (1983) 388
- [187] F. Krebs Larsen, M. S. Lehmann, I. Sotofte, S. E. Rasmussen, Acta Chem. Scand. 24 (1970) 3248
- [188] H. W. Ehrlich, Acta Cryst. 13 (1960) 946
- [189] E. N. Maslen, J. R. Cannon, A. H. White, A. C. Willis, J. Chem. Soc., Perkin Trans. II 1974, 1298
- [190] T. La Cour, S. E. Rasmussen, Acta Chem. Scand. 27 (1973) 1845
- [191] J. Elguero, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1981, 1207
- [192] K. Schofield, M. R. Grimmett, B. R. T. Keene, "The Azoles" in "Heteroaromatic Nitrogen Compounds", Cambridge University Press, Cambridge, London, 1976
- [193] D. Scott Bohle, C. E. F. Rickard, W. R. Roper, J. Chem. Soc. Chem. Comm. 1985, 1594
- [194] A. Schmidpeter, K. Karaghiosoff, C. Cleve, D. Schomburg, Angew. Chem. 97 (1985) 125; Int. Ed. Engl. 24 (1985) 123
- [195] J. H. Weinmaier, J. Luber, A. Schmidpeter, S. Pohl, Angew. Chem. 91 (1979) 442; Int. Ed. Engl. 18 (1979) 412

- [196] A. F. Vasilev, L. V. Vilkov, N. P. Ignatova,
N. N. Melnikov, V. V. Negrebetskii, N. I. Shvetsov-
Shilovskii, L. S. Khaikin, Dokl. Akad. Nauk. SSR 183
(1968) 95
- [197] J. K. Williams, J. Org. Chem. 29 (1964) 1377
- [198] G. B. Berlin, T. J. Batterham, J. Chem. Soc. B (1967)
516
- [199] R. A. Olofson, R. V. Kendall, J. Org. Chem. 35 (1970)
2246
- [200] T. J. Batterham, "NMR Spectra of Simple Heterocycles",
Wiley & Sons, New York, London, 1972
- [201] E. Gonzalez, R. Faure, E.-J. Vincent, M. Espada,
J. Elguero, Org. Magn. Reson. 12 (1979) 587
- [202] Staab et al. Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 67 (1963) 470
- [203] Tl. G. Dekkar, T. G. Fourie, F. O. Snyckers, C. J. van
der Schyf, Org. Magn. Reson. 22 (1984) 603
- [204] Für eine Übersicht vgl. J. M. Mallan, R. L. Bebb, Chem.
Rev. 69 (1969) 693
- [205] R. R. Fraser, T. S. Mansour, S. Savard, Can. J. Chem. 63
(1985) 3505
- [206] S. Kersch, B. Wrackmeyer, A. Willhalm, A. Schmidpeter,
J. Organomet. Chem. 319 (1987) 49
- [207] M. L. Roumestant, P. Viallefont, J. Elguero, R. Jacquier,
Tetrahedron Lett. 6 (1969) 495
- [208] B. B. Hunt und B. C. Saunders, J. Chem. Soc. 1957, 2413
- [209] H. Nöth und L. Meinel, Z. Anorg. Allg. Chem. 349 (1967)
225
- [210] K. Issleib, B. Walther und E. Fluck, Z. Chem. 8 (1968)
67

- [211] H. L. Krauss, H. Stach, Z. Anorg. Allg. Chem. 366
(1969) 34
- [212] Namensvorschlag von T. Fujisawa, S. Iida, T. Sato, Chem.
Lett. 1984, 1173
- [213] D. Weber, G. Heckmann u. E. Fluck, Z. Naturforsch. 31b,
(1976) 81
- [214] G. Becker und W. Hölderich, Chem. Ber. 108 (1975), 2484
- [215] Benennung nach Lit. 17 und 19
- [216] H. Schumann, K. F. Thom, M. Schmidt, J. Organomet. Chem.
1, 167, 1963
- [217] H. Kobler, R. Munz, Gasser el Gasser, G. Simchen, Liebigs
Ann. Chem. 1978, 1937
- [218] A. H. Schmidt, Synthesis 1980, 961
- [219] A. D. Ainley, W. H. Davies, H. Gudgeon, J. C. Harland,
W. A. Sexton, J. Chem. Soc. 1944, 147

Bisherige Veröffentlichungen

1. 2-Phosphaallylkationen durch Einschlebung von P^+ in eine C=C-Doppelbindung,
A. Schmidpeter, S. Lochschmidt, A. Willhalm, Angew. Chem. 95 (1983) 561
2. 1H-1,2,4-Diazaphosphole Über 2-Phosphaallylchloride
A. Schmidpeter, A. Willhalm, Angew. Chem. 96 (1984) 901
3. Wie ist Phosphor in 2-Phospha- und 2-"Phosphoniaallyl"-Kationen gebunden?
R. O. Day, A. Willhalm, J. M. Holmes, R. R. Holmes, A. Schmidpeter, Angew. Chem. 97 (1985) 775
4. Dioxide C-aminosubstituierter Phosphaalkene und Phosphaallyl-Kationen,
A. Schmidpeter, K.-H. Zirzow, A. Willhalm, J. M. Holmes, R. O. Day, R. R. Holmes, Angew. Chem. 98 (1986) 471
5. S. Kersch, B. Wrackmeyer, A. Willhalm, A. Schmidpeter. J. Organomet. Chem. 319 (1987) 49
6. 2-Phosphaallylic Systems,
A. Schmidpeter, A. Willhalm, J. Kroner, R. O. Day, J. M. Holmes, R. R. Holmes, Phosphorus & Sulfur 30 (1987) 495

Lebenslauf

Angela Willhalm

geboren am 24. 2. 1955 in München

Eltern: Adolf Willhalm, Kundendienstmonteur und
Agnes Willhalm, geb. Stockert, Altenpflegerin

Schulbildung

1961 - 1969	Volksschule, München
1969 - 1972	Riemerschmid-Handelsschule, München
1972	Mittlere Reife
1972 - 1973	Übergangsklasse in der Arthur-Kutscher-Realschule, München
1973 - 1976	Adolf-Weber-Gymnasium, München

Studium

1976 - 1982	Studium der Chemie an der Universität München
November 1979	Diplom-Vorprüfung
Februar 1982	Diplom-Hauptprüfung
1982 - 1983	Anfertigung der Diplomarbeit unter Anleitung von Prof. Dr. A. Schmidpeter
1983 - 1987	Anfertigung der Doktorarbeit unter Anleitung von Prof. Dr. A. Schmidpeter
seit 1983	wissenschaftliche Mitarbeiterin am Institut für Anorganische Chemie der Universität München

